

Resumen

Como resultado de diferentes actividades humanas, muchos metales acaban disueltos en las aguas. Cuando sus concentraciones son más elevadas de lo normal y producen efectos nocivos en la flora, fauna y el ambiente cercano, pasan a ser considerados contaminantes. De esta manera, es primordial su eliminación, o al menos, una disminución de su impacto.

Las técnicas usuales para la limpieza de estas aguas contaminadas son la precipitación química, osmosis inversa, electrodiálisis, adsorción, biosorción, etc. El problema de estas técnicas es, o bien su elevado coste, o bien la dificultad en la recuperación de los metales para fines útiles. En este contexto, la aplicación de los planteamientos de la química verde en la descontaminación de las aguas supone una alternativa atractiva.

En este proyecto, se realiza un estudio bibliográfico sobre las aplicaciones y la síntesis de nanopartículas metálicas, siempre a través del uso de productos orgánicos de escaso valor y fácil acceso. Asimismo, se presentan también los parámetros básicos de control durante la síntesis, todo ello con el objetivo de poder determinar y definir algunas de las características de las nanopartículas metálicas, en la medida que la síntesis verde lo permita.

La síntesis verde de nanopartículas supone al mismo tiempo beneficios económicos y ambientales. Con esta aproximación, se trata el problema de los residuos metálicos en las aguas, y simultáneamente se solventan los dos mayores inconvenientes de los métodos usuales, el coste y la recuperación de los metales. Todo ello además con procedimientos sencillos, rápidos y eficientes energéticamente.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
2.1. Origen del proyecto	9
2.2. Motivación	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Alcance del proyecto	11
4. LA NANOTECNOLOGÍA	13
4.1. Introducción	13
4.2. La nanoescala	14
4.3. Estructura del estado sólido	15
4.4. Confinamiento y cuantización de la energía	17
4.5. Propiedades ópticas y electrónicas	20
4.6. Propiedades térmicas	22
4.7. Fuerzas intermoleculares y superficiales	24
4.8. Doble capa eléctrica	25
4.9. Aplicaciones de las nanoestructuras	27
4.9.1. Electrónica	27
4.9.2. Optoelectrónica	29
4.9.3. Computación cuántica	29
4.9.4. Aislamiento	29
4.9.5. Medicina	29
4.9.6. Catálisis	29
4.9.7. Filtración y eliminación de contaminantes	29
4.10. Métodos de Síntesis	30
4.10.1. Top-Down	30
4.10.2. Bottom-Up	32
5. LA QUÍMICA VERDE	35
5.1. Nanotecnología verde	36

6. USOS Y APLICACIONES	39
6.1. Nanopartículas	39
6.1.1. Tratamiento de aguas residuales	39
6.1.2. Catálisis	40
6.1.3. Actividad antibacteriana	41
6.1.4. Biomedicina	41
6.1.5. Sensores	42
6.2. Nano-compuestos	42
6.2.1. Nanopartículas en matriz polimérica	42
6.2.2. Nanopartículas compuestas	42
7. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	43
7.1. Métodos de síntesis	43
7.1.1. Nucleación	44
7.1.2. Crecimiento	47
7.1.3. Parámetros de control	49
7.1.4. Síntesis verde de metales nobles	50
7.1.5. NPs de Hierro y óxidos de hierro	51
7.1.6. Cobre y óxidos de cobre	52
7.1.7. Níquel	53
7.1.8. Zinc	54
7.1.9. Cadmio	55
7.1.10. Plomo	55
7.1.11. Indio	55
7.1.12. Técnicas de fabricación de nanocompuestos	55
7.1.13. Listado de procesos útiles	57
7.2. Caracterización	68
7.2.1. Procedimientos de caracterización	68
8. PROPUESTAS DE DESARROLLO Y CONTINUIDAD	75
9. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y ECONÓMICA	77
9.1. Planificación temporal	77
9.2. Planificación económica	78
10. SEGURIDAD E IMPACTO AMBIENTAL	79
10.1. Interacción con los seres vivos y el entorno	79
10.2. Nanoresiduos	80
CONCLUSIONES	83
AGRADECIMIENTOS	85

TABLA DE ILUSTRACIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	89
Referencias bibliográficas.....	89
Bibliografía complementaria	99

1. Glosario

- Biosorción: Inmovilización de residuos usando biomasa.
- NPs: Nanopartículas.
- MNPs: Nanopartículas metálicas.
- Número mágico: Número de átomos que permite generar una estructura estable.
- f : Número de triángulos
- P : Lados del polígono
- n : Frecuencia
- Frecuencia: Número de veces que se repite una estructura básica.
- *Nanocluster*: Uniones de números mágicos de átomos cuyo diámetro es inferior a 1nm.
- Nanopartículas: Agrupaciones cuyas 3 dimensiones pertenecen a la nanoescala, tienen entre cientos y miles de átomos, por ejemplo, nanopartículas de oro o plata.
- Nanotubos y nanohilos: Tienen 2 dimensiones dentro de la nanoescala, la diferencia entre ellos es que los nanotubos tienen un interior hueco y los nanohilos tienen interior ocupado.
- Nano-láminas: 1 de sus tres dimensiones pertenece a la nanoescala.
- m : Masa.
- \hbar : Constante de Planck.
- Ψ : Función de onda de Schrödinger.
- U : Energía potencial
- $V(r)$: Valor de la energía potencial interatómica.
- D_e : Energía de disociación.
- a : Parámetro de control de la anchura del potencial.
- r_i : Distancia interatómica.
- r_e : Distancia interatómica en el equilibrio.
- $f(E)$: Probabilidad de que un estado de energía electrónico esté ocupado a una temperatura T .
- E_F : Energía de Fermi.
- k_b : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.
- T : Temperatura.
- g_0 : Conductancia térmica cuántica.
- h : Constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s.
- T_M : Temperatura de fusión.
- T_{MB} : Temperatura de fusión macroscópica.
- σ_{sl} : Energía de la interfaz sólida-liquida (por área).
- H_f : Entalpía de fusión por gramo de material.
- ρ_s : Densidad del sólido.
- r : Radio de la partícula.
- V_{L-J} : Potencial de Lennard-Jones.
- ϵ : Profundidad del potencial.
- σ : Distancia finita donde el potencial entre partículas es 0.
- r_p : Distancia entre partículas.
- ρ^* : Densidad de carga.

- ε : Permitividad.
- OLEDs: LEDs orgánicos.
- ΔG : Variación energía libre de Gibbs.
- ΔG_v : Variación energía libre del volumen
- ΔG_s : Variación energía libre superficie
- $\Delta\mu$: Variación del potencial químico por átomo.
- γ : Energía superficial por átomo.
- a_v : Volumen atómico.
- R : Tamaño de la partícula.
- N : Número de átomos.
- μ_s : Potencial químico atómico sólido.
- μ_l : Potencial químico atómico líquido.
- $S = \frac{p}{p_e} = \frac{c}{c_e}$: Cociente entre una propiedad (presión, concentración,...) y la propiedad en el equilibrio.
- J : Flujo de difusión.
- D : Coeficiente de difusión.
- K : Constante de equilibrio.
- V_m : Volumen molar.
- Reactivo de Barfoed: reactivo que usado en la prueba de Barfoed, para detectar monosacáridos.
- UV-Vis: *Ultraviolet-visible*.
- FT-IR: *Fourier Transform Infrared*.
- SEM: Scanning Electron Microscopy.
- STM: Scanning Tunneling Microscopy.
- TEM: *Transmission Electron Microscopy*.
- DLS: *Dynamic Light Scattering*.
- XRD: *X-Ray Diffraction*.
- AFM: *Atomic Force Microscopy*.
- nZVI: Nanopartícula de hierro en forma elemental (*nano zero-valent iron*).

2. Prefacio

2.1. Origen del proyecto

El presente Trabajo de Fin de Grado es una contribución al estudio que se está desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona dentro del proyecto de investigación: “Desarrollo de Tecnología a Escala Piloto para la Depuración de Aguas Contaminadas con Iones Metálicos mediante Residuos Agroalimentarios (TECMET)”, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, Madrid, 2013-2015. Proyecto CTM2012-37215-CO2-02. Este proyecto está siendo desarrollado coordinadamente entre la Universitat de Girona y el Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, UPC

2.2. Motivación

En años recientes, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Cataluña se han venido llevando a cabo estudios sobre la biosorción de metales. A partir de los resultados obtenidos se pudo establecer la bondad de esta técnica. No obstante, aunque se logra reducir el contenido metálico de estas aguas y se limita la posibilidad de una mayor contaminación, no son comunes los usos que supongan el reaprovechamiento de estos residuos metálicos.

Así, la búsqueda de estos nuevos usos que puedan darse a estos metales ha motivado la presentación de este trabajo; ya que, así se los recupera para su uso práctico. Otro aspecto definitorio del trabajo es que esta búsqueda se produce dentro del terreno de la nanotecnología, disciplina que últimamente está teniendo un crecimiento extraordinario.

En este escenario, se ha planteado este proyecto como una indagación en los métodos de síntesis y las aplicaciones prácticas de las nanopartículas; para proceder enseguida con la recopilación de los más adecuados para un estudio práctico en el ámbito educativo-universitario.

3. Introducción

3.1. Objetivos del proyecto

El objetivo último de este Trabajo de Fin de Grado está resumido en su mismo título. Es un estudio y una recopilación de métodos, técnicas actuales y referencias que sirvan para reutilizar residuos metálicos, especialmente los que se suelen encontrar presentes en aguas contaminadas, transformando previamente a éstos en nanopartículas metálicas mediante la síntesis verde.

Sin embargo, este fin es demasiado amplio y, al mismo tiempo, puede ser fuente de ambigüedad; por lo que se añaden algunos objetivos secundarios:

- Introducir el concepto de nanotecnología, lo que es alcanzable y lo que no.
- Introducir las propiedades más frecuentes de los nanomateriales, la razón de su manifestación a pequeña escala y sus diferencias con los materiales macroscópicos.
- Definir la síntesis verde, qué procedimientos son útiles y cuáles no lo son.
- Recopilar los métodos de síntesis, aplicaciones y referencias sobre las nanopartículas metálicas, basándonos siempre en priorizar aquellos con mayor viabilidad tecnológica, económica y ambiental.
- Detallar el impacto económico, sanitario y ambiental de estas actividades.

3.2. Alcance del proyecto

Este proyecto está pensado como una recopilación bibliográfica de las diferentes aplicaciones, métodos de síntesis y las referencias; todos ellos atribuibles a los residuos metálicos (Zn, Pb, Cd, Ni, Hg, Fe,...) encontrados usualmente en aguas contaminadas.

4. La nanotecnología

“The branch of technology that deals with dimensions and tolerances of 1 to 100 nanometres, or, generally, with the manipulation of individual atoms and molecules.”

Nanotechnology (“nanotechnology - definition of nanotechnology in English from the Oxford dictionary,” n.d.)

4.1. Introducción

El término nanotecnología hace referencia a la tecnología centrada en materiales muy pequeños, tanto metales, polímeros, materiales cerámicos y materiales compuestos. Todos ellos tienen en común que presentan nuevas propiedades.

Como en la mayoría de las ramas del conocimiento, hay una discrepancia temporal entre el establecimiento formal de este campo de estudio y el objeto estudiado. La nanotecnología es considerada un área reciente, tanto es así que la palabra “nanotecnología” no fue acuñada por primera vez sino hasta 1974 en *“On the Basic Concept of ‘NanoTechnology’*” por Norio Taniguchi (Ramsden, 2011). Unos años antes, Richard Feynman fue pionero en dar a conocer las posibilidades de la nanociencia en su discurso *“There’s Plenty of Room at the bottom”*(1965) (Poole, Jr., & Owens, 2003; Ramsden, 2011).

Sin embargo, encontramos nanoestructuras de forma natural en distintos tipos de seres vivos (Poole et al., 2003), es más, se sabe que los romanos fabricaban piezas de vidrio que contenían metales nanométricos desde el siglo VI a.C. (*Ilustración 4-1 La copa de Licurgo*). También son ejemplo de uso de nanopartículas las vidrieras de las catedrales medievales o las películas fotográficas (Poole et al., 2003); o las famosas espadas de Damasco de hace más de 400 años, y en cuyas hojas se han detectado nanotubos de carbono (Ramsden, 2011).



Ilustración 4-1 La copa de Licurgo. La copa de Licurgo contiene nanopartículas de oro y plata. (“Lycurgus Cup Roman 4th C | Ancient Glass Blog of The Allaire Collection on WordPress.com,” n.d.)

4.2. La nanoescala

Para concretar un poco más este campo de estudio, antes debe ser definido el concepto de nanoescala. La nanoescala hace referencia al aquel rango de longitudes comprendido entre 1 nm y 100 nm (Hart, 2009). Para hacernos una idea del cambio de magnitudes, el cociente entre los tamaños de la Tierra y una pelota de fútbol es igual que el cociente entre una pelota de fútbol y una nanopartícula de 3,8 nm. (Ilustración 4-2 La nanoescala.)

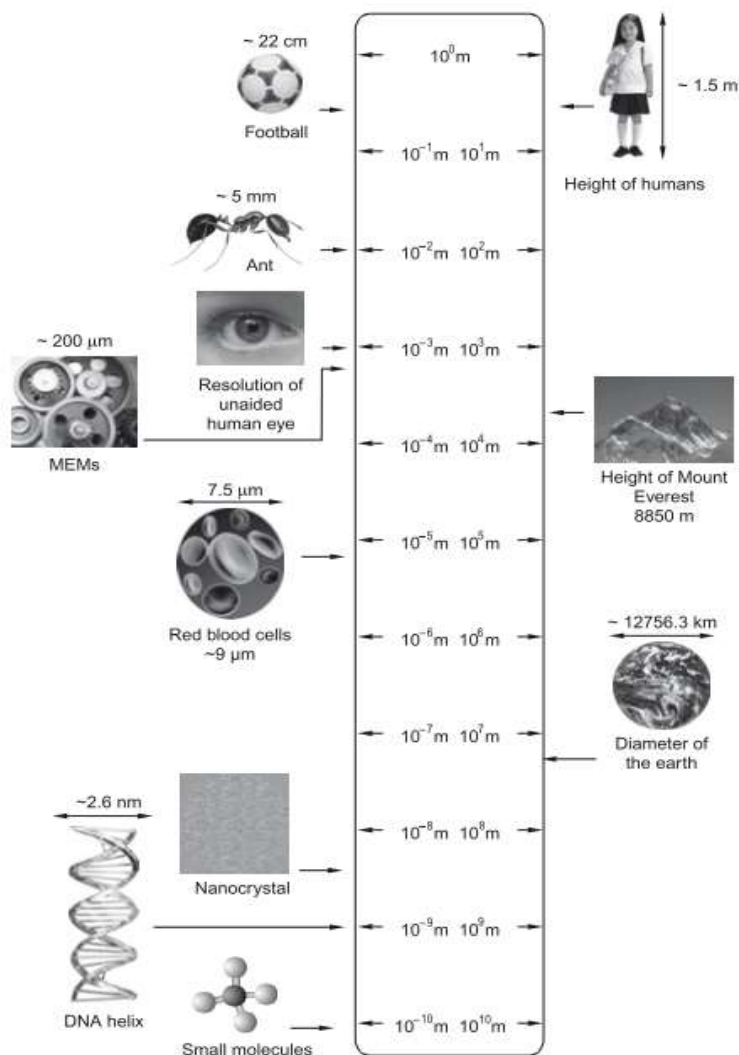


Ilustración 4-2 La nanoescala. Escala donde se compara los diferentes órdenes de magnitud de varios objetos del universo. (Murty, Shankar, Raj, Rath, & Murday, 2013)

Uno de los procesos más importantes en la nanosíntesis está basado en el cambio de fase, cuya primera etapa, la nucleación es desfavorable ya que requiere la creación de una interfase (Poole et al., 2003). No obstante, una vez alcanzada determinada cantidad crítica de átomos, las fuerzas cohesivas se vuelven hegemónicas y aparece una tendencia natural hacia el crecimiento (Hart, 2009).

4.3. Estructura del estado sólido

La mayoría de los sólidos son cristalinos, y en los sólidos cristalinos rige el llamado orden lejano. Este concepto indica que la ordenación de los átomos es regular, y esta regularidad se propaga a una distancia apreciable desde el punto de observación (Poole et al., 2003).

Por otra parte, en los sólidos amorfos, así como en los líquidos, impera el orden cercano; de esta manera, hay una regularidad local, pero esta regularidad no se extiende a distancias apreciables (Poole et al., 2003).

La disposición de los átomos en el orden cercano está recogida en los 14 modelos distintos de redes de Bravais en el espacio tridimensional. (Ilustración 4-3 Redes de Bravais.) Entonces definiremos los números mágicos como aquellas agrupaciones de átomos que permitan generar una estructura estable.

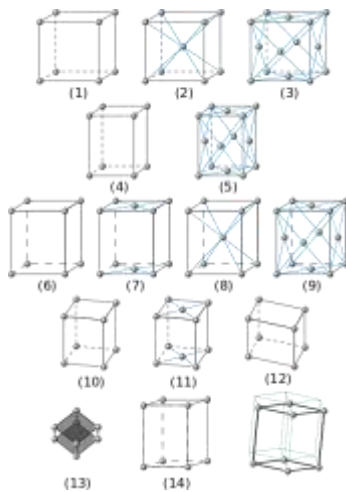


Ilustración 4-3 Redes de Bravais. Los 14 modelos de redes de Bravais para redes tridimensionales. ("File:Bravais lattices.svg - Wikimedia Commons," n.d.)

Para comprender mejor el funcionamiento de la formación de estructuras veamos un ejemplo para el caso bidimensional con un polígono.

$$\sum \text{átomos} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot n^2 + \frac{1}{2} (P \cdot n) + 1 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo:

- f : Número de triángulos
- P : Lados del polígono
- n : Frecuencia

Tenemos que para un pentágono (compuesto por 5 triángulos) de frecuencia 2, el número total de átomos para la estructura es 16. (Ilustración 4-4 Estructura pentagonal) Otro aspecto interesante es que si para la frecuencia 0 el 100% de los átomos son superficiales, para la

frecuencia 1 lo son el 83,3%, para la frecuencia 2 el 62,5% y para la frecuencia 3 el 48,39%, esto es indicativo de que el número de átomos superficiales desciende rápidamente al aumentar el tamaño de las estructuras. (Ilustración 4-5 Átomos superficiales.)

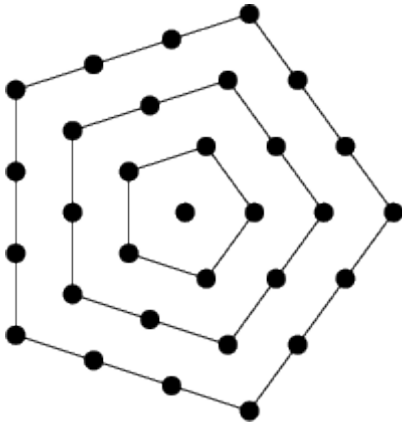


Ilustración 4-4 Estructura pentagonal Cada capa de pentágonos implica el aumento de la frecuencia en una unidad. ("Centered Pentagonal Number," n.d.)

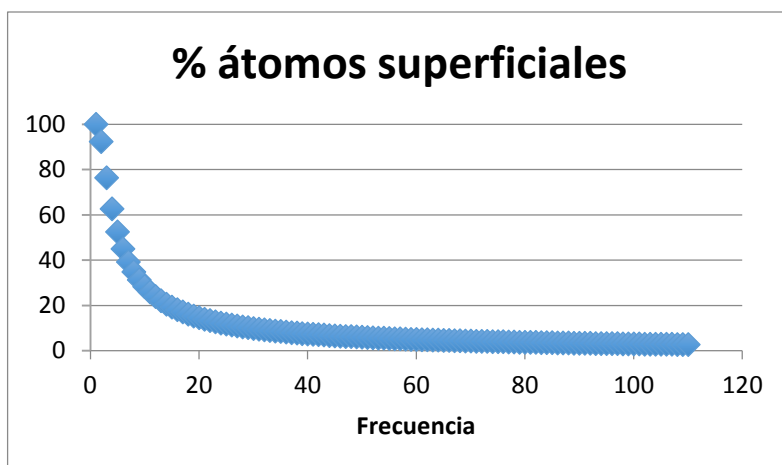


Ilustración 4-5 Átomos superficiales. Porcentaje de átomos superficiales para una estructura tridimensional FCC.

Los números mágicos anteriormente expuestos son los llamados estructurales, en ellos no se tiene en consideración la configuración electrónica de cada átomo sino la máxima eficiencia de empaquetado espacial.

Los números mágicos estructurales empiezan a ser preponderantes a partir de la frecuencia 8; para frecuencias más pequeñas los números mágicos, que rigen la estabilidad estructural, son los números mágicos electrónicos. Estos no son función de la frecuencia sino que aparecen en función de las configuraciones electrónicas de cada elemento, y por lo tanto no son previsibles (Poole Jr, Charles P.Owens, 2003).

La isotropía y la anisotropía son de las características más importantes en los sólidos, en este trabajo no nos centraremos en profundidad en materiales que tengan el crecimiento u otras

propiedades en diferentes direcciones. A continuación se lista una clasificación general de los bloques de construcción isotrópicos, además se mencionan algunos biomateriales de relevancia:

- *Nanocluster*: Uniones de números mágicos de átomos cuyo diámetro es inferior a 1nm.
- Nanopartículas: Agrupaciones cuyas 3 dimensiones pertenecen a la nanoescala, tienen entre cientos y miles de átomos, por ejemplo. nanopartículas de oro o plata.
- Nanotubos y nanohilos: Tienen 2 dimensiones dentro de la nanoescala, la diferencia entre ellos es que los nanotubos tienen un interior hueco y los nanohilos un interior ocupado.
- Nanoláminas: 1 de sus tres dimensiones pertenece a la nanoescala.
- Biomateriales: ADN, proteínas y enzimas.

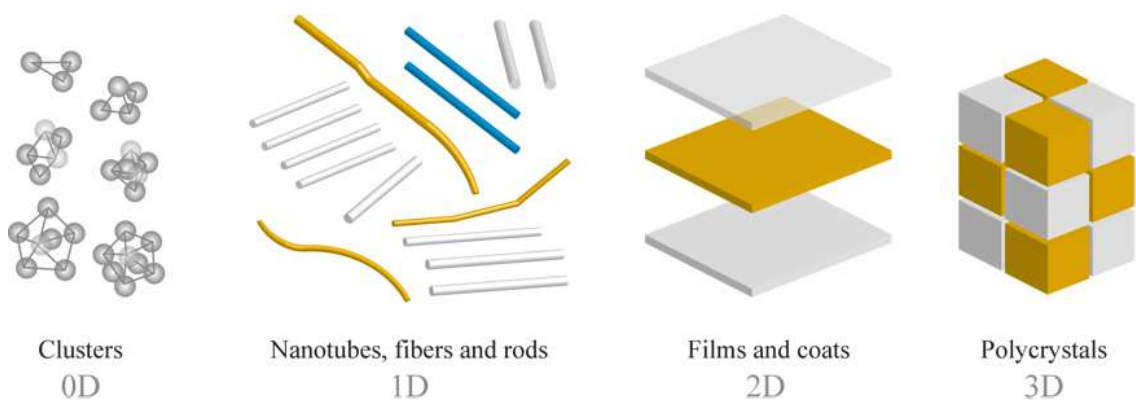


Ilustración 4-6 Nanoestructuras. Clasificación de nanoestructuras en función de sus dimensiones. ("nanostructured material," n.d.)

4.4. Confinamiento y cuantización de la energía

La energía está cuantizada, y esta y otras propiedades dependen del tamaño de la partícula.

El comportamiento y la distribución energética cobran especial relevancia en el mundo de las nanoestructuras, porque debido al comportamiento de la materia a esta escala, se pueden llegar a observar propiedades diferentes en sistemas del mismo material. Existen cuatro portadores de energía (Hart, 2009).

1. **Electrón**: Partícula subatómica con carga negativa.
2. **Fotón**: Cuanto de campo electromagnético y unidad básica de luz.
3. **Fonón**: Modo de vibración cuantizado en un retículo atómico.
4. **Excitón**: Formalismo que relaciona un electrón y un agujero.

Para establecer la forma en que la energía de una partícula se encuentra confinada, si esta se encontrara contenida en un espacio de longitud D , debemos usar la ecuación de Schrödinger y aplicar las condiciones de contorno de un pozo cuántico.

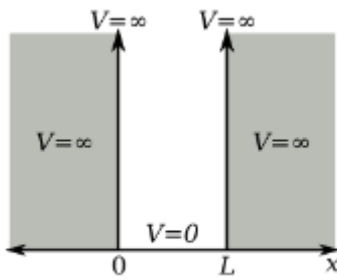


Ilustración 4-7 Pozo cuántico. ("particle physics - Does a photon emitted in a potential well due to transitions undergo a blueshift? - Physics Stack Exchange," n.d.)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = i\hbar\frac{d\psi}{dt} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

- m : Masa.
- \hbar : Constante de Planck.
- ψ : Función de onda de Schrödinger.
- U : Energía potencial
- n : 0, 1, 2,...

Aplicando las condiciones de contorno a la solución general de (Ecuación 2) y aislando el término de energía obtenemos que el valor de esta está cuantizado:

$$E = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar n}{2L}\right)^2 \quad (\text{Ecuación 3})$$

En (*Ilustración 4-8 Densidad de estados.*), se observa que en estructuras pequeñas la energía está cuantizada, como en el caso de un átomo. Al aumentar el tamaño de la estructura, aumenta el número de estados o los niveles de energía permitidos, pasando a ser considerados como un continuum (Hart, 2009).

En esta expansión del número de átomos, son generadas bandas a las que se asocian niveles de energía permitidos. Pero dependiendo de las dimensiones de la partícula (número de átomos involucrados), estas bandas pueden no estar completamente desarrolladas, de forma que las bandas permitidas y prohibidas cambian de tamaño, con el volumen de la partícula (Hart, 2009).

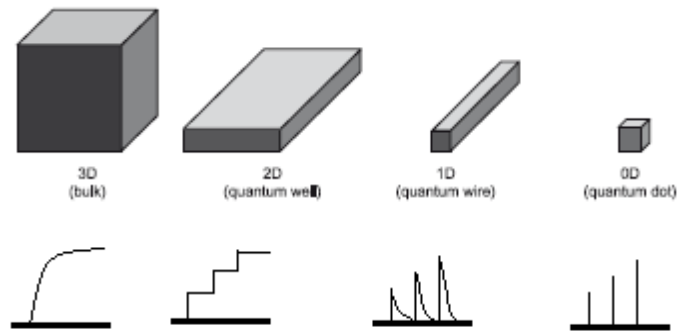


Ilustración 4-8 Densidad de estados. La densidad de estados depende del número de átomos que conforman la estructura, en estructuras muy pequeñas los estados energéticos son discretos, como en los átomos. A medida que aumentan los átomos presentes, la densidad se vuelve más compleja. (Murty et al., 2013)

La energía de enlace entre dos átomos puede ser modelada como la energía de un muelle que enlaza a ambos. En (Ilustración 4-9 Función potencial de Morse.) se muestra la energía necesaria para mantener unido el sistema en función de la separación internuclear.

Si la distancia internuclear es inferior a una distancia de equilibrio (donde existe un mínimo energético) la cantidad de energía para mantener unido el sistema aumenta de forma brusca, si en cambio es demasiado grande puede darse el caso de una ruptura del enlace.

El signo de la fuerza que experimentan las partículas depende del signo de la primera derivada de la función potencial [(Ecuación 4)-Morse], así, encontramos las fuerzas de Van der Waals y London a la derecha del gráfico.

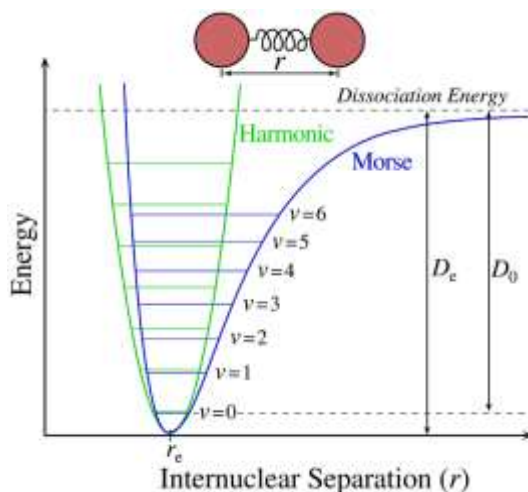


Ilustración 4-9 Función potencial de Morse.

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

- $V(r)$: Valor de la energía potencial interatómica.
- D_e : Energía de disociación.
- a : Controla la anchura del potencial.
- r_i : Distancia interatómica.
- r_e : Distancia interatómica en el equilibrio.

4.5. Propiedades ópticas y electrónicas

La estructura de bandas y el comportamiento óptico y electrónico de la materia dependen del tamaño de la partícula.

La dependencia anteriormente citada se basa en la densidad de estados disponible, que estriba en el número de átomos involucrados en el sistema estudiado, y por tanto de su tamaño.

Según el tamaño de la partícula, la estructura de bandas puede no estar completamente desarrollada, encontrándonos con variaciones en las propiedades de la partícula.

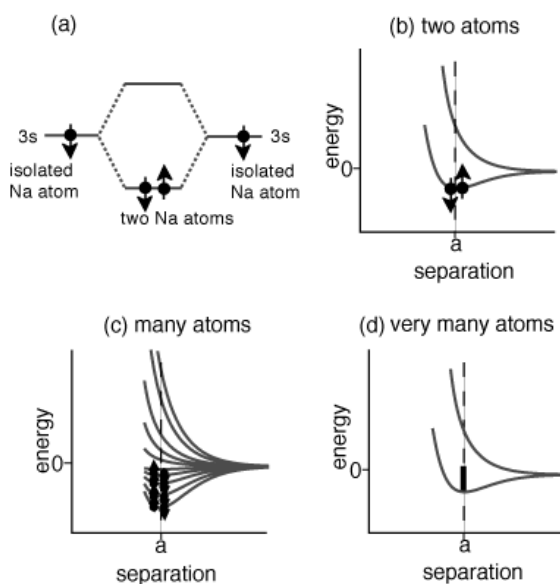


Ilustración 4-10 Estructura de bandas 1. Las bandas se forman como yuxtaposición de los niveles energéticos permitidos de los diferentes átomos que conforman la entidad. ("Electronic Properties of Metals: Quantum Mechanical Approach," n.d.)

La dependencia de las bandas del tamaño de la partícula puede originar que algún metal sea conductor en estado macroscópico, pero su nanopartícula correspondiente puede ser semiconductor.

La capacidad de conducción, y la distribución de electrones en las bandas, están relacionadas con la temperatura por medio de la ecuación de Fermi. Esta ecuación representa la probabilidad de encontrar electrones de energía E en el sistema estudiado.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_b T}} + 1} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

- $f(E)$: Probabilidad de que un estado de energía electrónico esté ocupado a una temperatura T .
- E_F : Energía de Fermi.
- k_b : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.
- T : Temperatura.

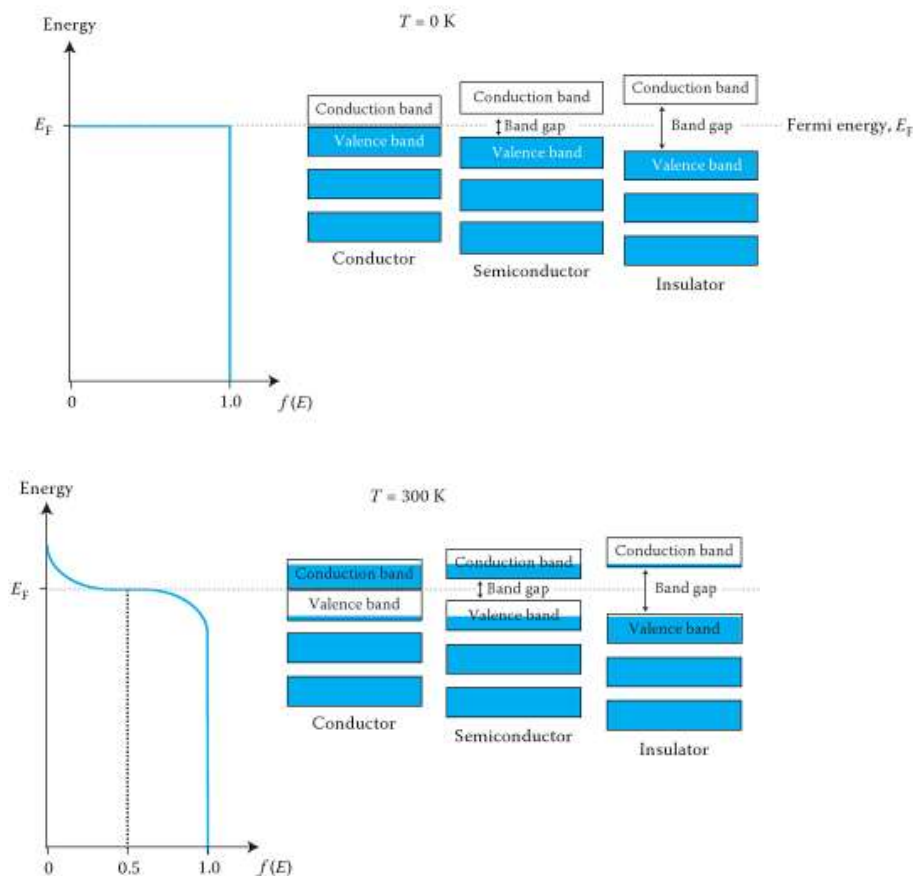


Ilustración 4-11 Estructura de bandas 2. Probabilidad de encontrar electrones con energía E a una temperatura T . (Rogers, Adams, & Pennathur, 2014)

Otro factor que diferencia las propiedades eléctricas de la materia a escala macroscópica de las propiedades que tendría la misma materia en forma de nanopartículas es el tipo de transporte usado. Ya que este puede ser de tipo difusivo o de tipo balístico (Hart, 2009).

El transporte de la carga es difusivo cuando la distancia L que debe recorrer el portador de carga es inferior al camino libre medio l_e , eso significa que, en promedio, la carga será transportada antes de que el portador sufra una colisión y por lo tanto habrá menos pérdidas. Así, bajo este régimen de transporte, se puede considerar que la resistencia al paso de corriente R es independiente de la longitud del medio por donde es conducida, y solamente dependerá de la resistencia cuántica.

$$R(L) = \frac{h}{Ne^2} = R_0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

La resistencia cuántica es directamente proporcional a la constante de Planck e inversa y cuadráticamente proporcional a la carga del electrón.

En cambio, el transporte difusivo se da cuando el camino libre medio l_e es mucho menor que la longitud L a ser recorrida por el portador de carga. Entonces se tiene que la resistencia depende de esta variable L .

$$R(L) = r \cdot L \quad (\text{Ecuación 7})$$

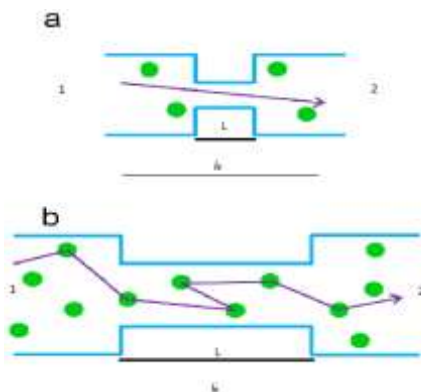


Ilustración 4-12 Regímenes de transporte. (Sun et al., 2013)

4.6. Propiedades térmicas

Materiales como las nanopartículas pueden tener temperaturas de fusión inferiores a las de sus contrapartes macroscópicas.

Existen tres modos de transferencia de calor, la conducción, la convección y la radiación (Hart, 2009).

- **Conducción:** Transferencia de calor producida por el movimiento de electrones y fonones en un sólido metálico y solamente por los fonones en un aislante.
- **Convección:** Transferencia de calor producida por el movimiento de moléculas.
- **Radiación:** El transporte de calor se produce a través de ondas electromagnéticas.

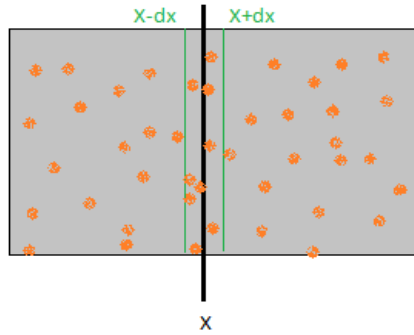


Ilustración 4-13 Conducción.

$$q_x = (\#n \text{ de portadores})(\text{energía por portador})(\text{velocidad}) \quad (\text{Ecuación 8})$$

$$q_x = \frac{-1}{2} (nE v_x)_{x+dx} + \frac{1}{2} (nE v_x)_{x-dx} \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$q_x = -\frac{1}{3} v^2 \tau \frac{dEn}{dx} = -\frac{1}{3} v^2 \tau \frac{dU}{dx} \frac{dT}{dT} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$q = -k \nabla T \quad (\text{Ecuación 11})$$

El transporte de energía térmica también es cuantizable, y esta perspectiva cobra más importancia cuando estamos en un régimen de transporte balístico. La siguiente ecuación corresponde al transporte balístico de un fonón y puede ser calculada de manera aproximada a partir del trabajo involucrado, la definición de energía de Boltzmann, y el principio de incertidumbre de Heisenberg.

$$g_0 = \frac{\pi^2 k_b^2 T}{3 h} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

- g_0 : Conductancia térmica cuántica.
- k_b : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.
- T : Temperatura.
- h : Constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

La ecuación de Gibbs-Thomson relaciona la temperatura de fusión con el tamaño de la partícula. De manera que cuanto más pequeña es, menor será su punto de fusión. Este hecho se puede explicar por la limitada energía cohesiva en esas dimensiones.

$$T_M(r) = T_{MB} \left(1 - \frac{2\sigma_{sl}}{H_f \rho_s r} \right) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

- T_M : Temperatura de fusión.
- T_{MB} : Temperatura de fusión macroscópica.
- σ_{sl} : Energía de la interfaz sólida-liquida (por área).
- H_f : Entalpía de fusión por gramo de material.
- ρ_s : Densidad del sólido.
- r : radio de la partícula.

Otra propiedad interesante es la termoelectricidad, donde la aplicación de una diferencia de voltaje causa un flujo de calor y viceversa. Un ejemplo de la aplicación de este fenómeno es la incrustación de este tipo de materiales en los vidrios de las ventanas para producir energía eléctrica partir de la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de una casa (Inayat, Rader, & Hussain, 2012).

4.7. Fuerzas intermoleculares y superficiales

Existe una distancia entre partículas que es un mínimo energético, y una distancia crítica a partir de la cual, cualquier modificación supone la aparición de fuerzas atractivas o repulsivas.

Los diferentes tipos de fuerzas existentes en el universo, nucleares, gravitacional, y electromagnética; al combinarse y describir las interacciones entre moléculas, son llamadas por comodidad, fuerzas intermoleculares.

Dos tipos de fuerzas intermoleculares existentes son los puentes de hidrógeno y las de Van der Waals, estas últimas, al mismo tiempo, se clasifican en:

- Dipolo-dipolo
- Dipolo inducido
- Fuerzas de dispersión de London

Los efectos de estas fuerzas intermoleculares tienen diferentes expresiones dependiendo de la distancia a la cual actúan. A distancias muy pequeñas (rango corto < 1 nm) son repulsivas, mientras que a distancias mayores (rango largo > 100 nm) son atractivas. Un modelo matemático que explica el comportamiento es el de Lennard-Jones.

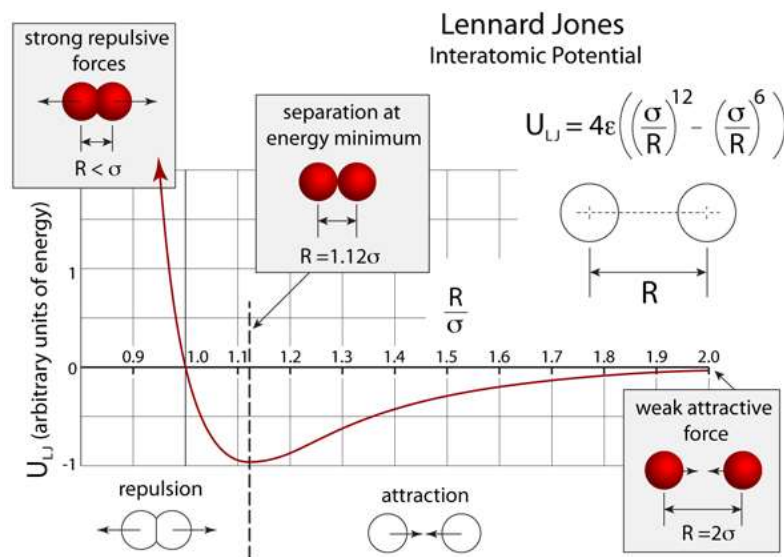


Ilustración 4-14 Potencial de Lennard-Jones. ("Atoms In Motion - Atoms In Motion - Chapter 5 - MD," n.d.)

$$V_{L-J}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_p} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_p} \right)^6 \right] \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde

- V_{L-J} : Potencial de Lennard-Jones.
- ϵ : Profundidad del potencial.
- σ : Distancia finita donde el potencial entre partículas es 0.
- r_p : Distancia entre partículas.

Los potenciales de interacción tienen la siguiente forma general:

$$W(r) = -\frac{A}{r^N} + \frac{B}{r^n} \quad N < n \quad (\text{Ecuación 15})$$

4.8. Doble capa eléctrica

Existe una fuerza eléctrica repulsiva alrededor de las partículas.

La doble capa eléctrica son regiones que se producen cuando un objeto entra en contacto con un fluido, en estas regiones se establece un potencial eléctrico como consecuencia de la distribución iónica en la superficie del objeto.

Las superficies se cargan por dos motivos. El primero de ellos es que los algunos átomos de esta superficie se ionizan o se disocian y el segundo motivo es la adsorción de iones del fluido.

$$\nabla^2 \psi = \frac{-\rho^*}{\varepsilon} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde:

- $-\rho^*$: Densidad de carga.
- ε : Permitividad.

A partir de la ecuación de Poisson (Ecuación 16) y aplicando condiciones de neutralidad global, se demuestra que el potencial de la doble capa eléctrica decae exponencialmente.

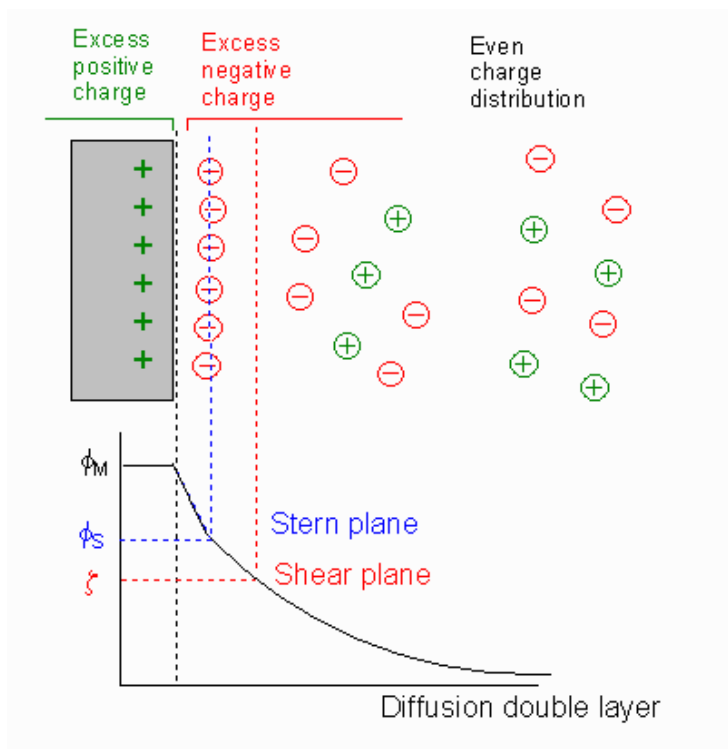


Ilustración 4-15 Doble capa eléctrica. ("Electric Double Layer," n.d.)

La distribución de la doble capa eléctrica también varía en función de la concentración de iones en la disolución, de manera que cuanto mayor es la concentración, más rápido es el decaimiento del potencial —a causa de la mayor disponibilidad de contraiones que puedan neutralizar la carga superficial—. Si el electrolito tiene diferente valencia, el efecto existente es similar, de forma que cuanto mayor sea la valencia, más rápido decaerá (Hart, 2009).

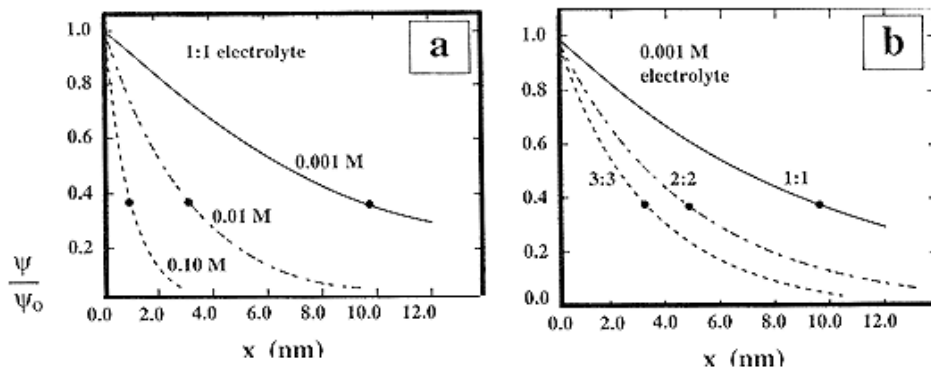


Ilustración 4-16 EDL Concentración y Valencia. ("Dynamic Light Scattering for Nanoparticle Size Analysis - HORIBA," n.d.)(Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded, 1997)

La teoría DLVO indica que la interacción entre dos superficies se debe a la presencia simultánea de las fuerzas de Van der Waals (VDW) y a las de la doble capa eléctrica (EDL). Si las fuerzas atractivas (VDW) son prominentes el sistema coagulará, en cambio, si dominan las fuerzas repulsivas (EDL) el sistema permanecerá estable. De esta manera, las fuerzas repulsivas impiden la unión de dos partículas; no obstante si estas colisionan con suficiente intensidad, las fuerzas de Van der Waals causarán su adherencia.

4.9. Aplicaciones de las nanoestructuras

En la actualidad las nanoestructuras están siendo usadas para mejorar las propiedades de materiales convencionales formando materiales compuestos. Sin embargo, la tecnología necesaria para la manipulación y fabricación industrial de bienes formados exclusivamente por nanomateriales es de momento poco factible (Murty et al., 2013).

4.9.1. Electrónica

Los numerosos dispositivos electrónicos que tenemos en la actualidad, en general, siguen la misma tendencia: reducción del tamaño y aumento de sus prestaciones. La ley de Moore formulada en 1965 predecía que el número de transistores en un circuito integrado se doblaría cada dos años; sorprendentemente hasta la actualidad se sigue cumpliendo. (Ilustración 4-17 Ley de Moore.)

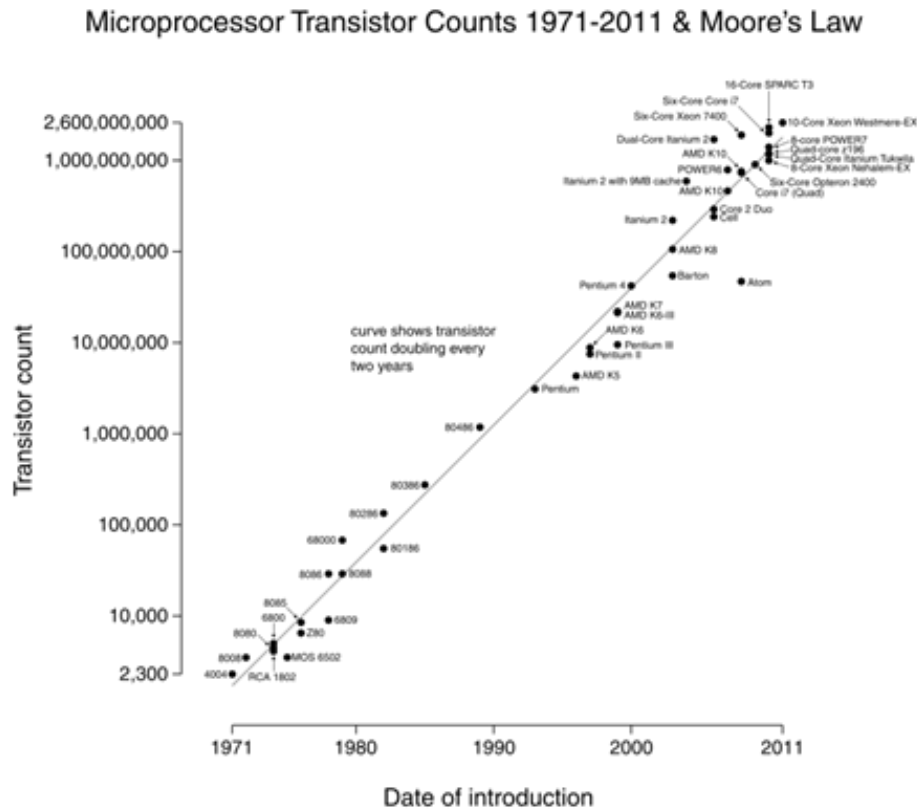


Ilustración 4-17 Ley de Moore. Número de transistores en un microprocesador en función del año de su introducción al mercado. (Murty et al., 2013)

Son destacables las propuestas de uso de transistores de efecto de campo (FET) creados a partir de nanotubos de carbono (Ilustración 4-18 FET.). Los nanotubos de carbono presentan una buena conductividad, permiten el trabajo a altas frecuencias además de disipar muy bien el calor.

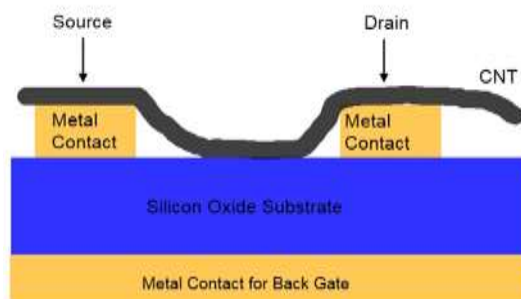


Ilustración 4-18 FET. Esquema de un transistor de efecto de campo (FET) a partir de nanotubos de carbono. ("File:CNTFET Backgate Sideview3.jpg - Wikimedia Commons," n.d.)

4.9.2. Optoelectrónica

En la optoelectrónica, los nanomateriales pueden ser utilizados tanto como transductores (foto detectores, paneles solares y sensores), como a manera de actuadores (LEDs , OLEDs, LCDs, láseres, etc.) (Murty et al., 2013).

4.9.3. Computación cuántica

Actualmente, la fabricación de láseres a partir de puntos cuánticos es un hecho. La longitud de onda de estos láseres depende del diámetro del punto cuántico que lo origina (Murty et al., 2013).

En la computación cuántica se usarían qubits en lugar de bits, y el uso de nuevas funciones lógicas permitiría realizar tareas que hasta el momento eran demasiado complejas o irresolubles (Murty et al., 2013). Además sería factible realizar múltiples tareas al mismo tiempo, de manera mucho más eficaz (Murty et al., 2013).

4.9.4. Aislamiento

El ejemplo más conocido son los aerogeles, materiales de muy baja densidad extremadamente porosos. Los aerogeles destacan por su gran resistencia y capacidad aislante (Murty et al., 2013).

Estas sustancias son fabricadas a partir del método sol-gel, que consiste en dispersar partículas sólidas dentro de una disolución; paso seguido, las partículas dispersas se aglomeran formando una red 3D que se extiende por todo el líquido.

4.9.5. Medicina

En la medicina, la nanotecnología puede ser aplicada con dos fines. El terapéutico donde se emplea para la transmisión más eficaz de medicamentos y la diagnosis (nano biosensores) (Murty et al., 2013).

4.9.6. Catálisis

La catálisis es uno de los campos de aplicación más rentables. La gran utilidad de las nanoestructuras se debe a su relativamente elevada relación superficie/volumen. Pero no solamente aumenta su potencial catalítico sino que también reaccionan más fácilmente (Murty et al., 2013).

4.9.7. Filtración y eliminación de contaminantes

Las posibilidades en estos campos son de diversa naturaleza. La utilización de membranas

nanoporosas para eliminar partículas extremadamente pequeñas en la ultrafiltración (10 nm-100 nm) y la nanofiltración (menos de 10 nm) constituyen un ejemplo (Murty et al., 2013). Otros usos serían la eliminación de metales pesados del agua usando nanopartículas magnéticas, o simplemente la adsorción (por el aumento de la importancia de la superficie) (Hua et al., 2012).

4.10. Métodos de Síntesis

Los métodos para la fabricación de nanopartículas están divididos en dos grupos según la aproximación que tomen. Estas agrupaciones son la *top-down* y la *bottom-up* (Hart, 2009; Murty et al., 2013).

- Top-down: El objetivo es romper la materia hasta formar unos bloques de construcción básicos (*building blocks*). Lo más común es el uso de procesos químicos o térmicos. El mayor inconveniente de esta aproximación es la gran cantidad de material desperdiciado.
 - Foto-litografía.
 - Litografía por irradiación de electrones.
 - Impresión por microcontacto (*Microcontact printing* - μ CP).
 - Nanoimpresión
 - *Nanosphere lithography* (NSL)
- Bottom-up: Este conjunto de vías tienen en común que se forman *building blocks* a partir de átomos. La dificultad de esta aproximación es la limitación de tamaño de estas estructuras, al momento de ser fabricadas de manera controlada.
 - Autoensamblaje
 - Síntesis química húmeda
 - Microemulsión
 - Sol-gel
 - Deposición de vapor

4.10.1. Top-Down

Conjunto de métodos caracterizados por una extrema deformación plástica, suelen usarse con materiales de partida sólidos (Murty et al., 2013).

4.10.1.1. Foto-litografía

La fotolitografía es un proceso de fabricación que utiliza la luz como agente de transmisión de patrones desde una máscara a un material fotosensible. (Ilustración 4-19 Fotolitografía.)

Este es un proceso extremadamente preciso capaz de crear patrones de hasta unas pocas decenas de nanómetros.

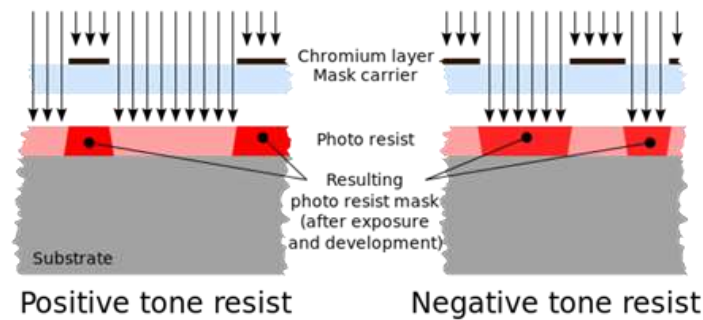


Ilustración 4-19 Fotolitografía. Esquema de funcionamiento de la nanolitografía. El patrón que debe grabarse es definido por una capa de cromo que la luz no atraviesa. El grabado es llevado a cabo en un material fotosensible que reacciona al contacto con la luz. ("File:Porownanie negatywowego i pozytywowego fotorezystu.svg - Wikimedia Commons," n.d.)

4.10.1.2. Litografía por irradiación de electrones o de haz de electrones.

En la litografía por irradiación de electrones se usa un haz de electrones altamente energéticos para transmitir un diseño de una máscara a un material sensible (Ilustración 4-20 Litografía haz de electrones.). Con esta técnica se puede llegar a grabar con una resolución inferior a los 10nm.

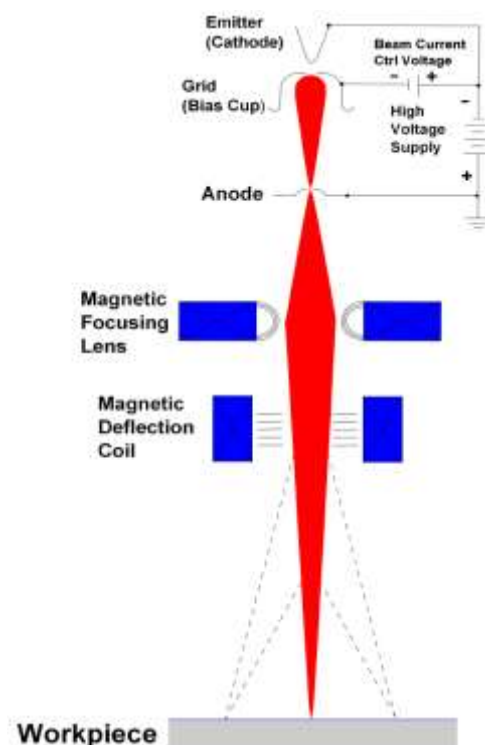


Ilustración 4-20 Litografía haz de electrones. Funcionamiento de la litografía por haz de electrones, donde el haz de electrones es concentrado y dirigido a partir de campos electromagnéticos. La energía de los electrones usualmente fluctúa entre los keV y los MeV. ("File:Schematic showing basic components and operation of electron beam materials processing.png - Wikimedia Commons," n.d.)

4.10.1.3. Impresión por microcontacto (*Microcontact printing - μ CP*)

Método de fabricación de capas de tinta a partir de la transferencia de esta desde un sello de polidimetilsiloxano (PDMS) a una superficie.

En una primera etapa se crea el sello (Ilustración 4-21 Etapas de la impresión por microcontacto.), en el ejemplo, a partir de un molde obtenido por fotolitografía. La segunda etapa es la transferencia de tinta a la superficie destino. (Ilustración 4-21 Etapas de la impresión por microcontacto.)

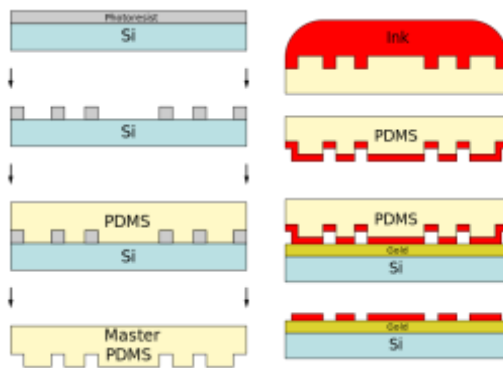


Ilustración 4-21 Etapas de la impresión por microcontacto. Separada en dos etapas. ("File:Creating the PDMS master.svg - Wikimedia Commons," n.d., "File:Inking and contact process.svg - Wikimedia Commons," n.d.)

4.10.1.4. Nanoimpresión

Método simple y barato que permite la transferencia de diseños a partir de la deformación mecánica. Posteriormente el diseño es curado con luz UV o calor.

4.10.2. Bottom-Up

Los métodos bottom-up son usados en materiales sólidos y gaseosos, son de muy alta precisión.

4.10.2.1. Auto ensamblaje

El método del autoensamblaje comporta la agregación de partículas coloidales para formar determinadas estructuras como consecuencia de interacciones locales (Murty et al., 2013).

El autoensamblaje puede ser de dos tipos, físico y químico. El autoensamblaje físico se basa en la reorganización espontánea de las partículas, es entrópico y busca la estabilidad a partir de la minimización de la energía.

En cambio, en el autoensamblaje químico, moléculas supramoleculares son adsorbidas en la superficie de un sólido.

4.10.2.2. Síntesis química húmeda

La síntesis húmeda comprende todas aquellas rutas que involucren el uso de soluciones. Por ejemplo, la precipitación de soluciones saturadas, la reducción de la solución, etc.

4.10.2.3. Sol-gel

Ruta de baja temperatura para la fabricación de nanoestructuras. En este proceso, las partículas sólidas dispersas en un líquido (sol) se aglomeran de forma que se forma una red tridimensional en el volumen del líquido (gel).

El sol-gel es usado en la fabricación de aerogeles (estructuras altamente porosas), vidrios, cerámicas, películas y fibras.

Los pasos típicos del proceso sol-gel son:

- Hidrólisis (*Hydrolysis*)
- Condensación (*Condensation*)
- Solidificación (*Gelation*)
- Envejecimiento (*Ageing*)
- Secado (*Drying*)
- Densificación (*Densification*)

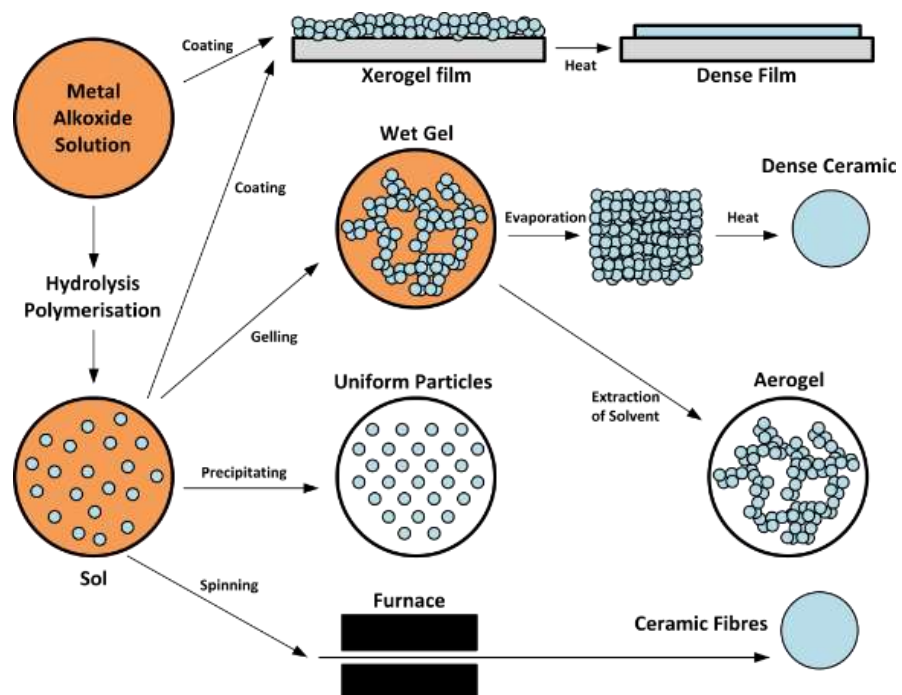


Ilustración 4-22 Sol-Gel. Proceso sol-gel, donde se puede llegar a fabricar materiales tan diversos como cerámicas y aerogeles dependiendo de los productos de partida y los pasos seguidos. ("File:Sol-Gel Scheme.svg - Wikimedia Commons," n.d.)

4.10.2.4. Deposición de vapor

El primer tipo de deposición por vapor es el físico, en él se calienta una superficie metálica hasta producir vapor. Luego este vapor es arrastrado por una corriente de gas, usualmente helio, hacia una cámara de baja presión. Al expandirse el helio se enfría rápidamente y se produce la solidificación del vapor.

En la deposición por vapor química, se genera vapor a partir de un material volátil, este vapor reacciona o se descompone en un sustrato, donde se deposita.

5. La química verde

La química verde es definida como el diseño de productos y procesos químicos encaminados a reducir o eliminar la generación de sustancias peligrosas (US EPA, OCSPP, OPPT, n.d.). En el campo de la nanosíntesis, la química verde debe ser capaz de proveer control sobre el tamaño, morfología, temperaturas y presiones de trabajo además de ser económicamente eficiente (Basiuk & Basiuk, 2015).

Paul Anastas y John Warner describieron en su libro “*Green Chemistry: Theory and Practise*” (OUP, 1998) doce principios en los que se basa la química verde (“12 Principles of Green Chemistry - American Chemical Society,” n.d.).

1. Prevención: resalta la preferencia por evitar la generación de residuos a tener que tratarlos.
2. Eficiencia atómica: la síntesis está diseñada para maximizar el aprovechamiento del material usado.
3. Síntesis segura (“Química sostenible - Wikipedia, la enciclopedia libre,” n.d.): los métodos de síntesis estarán destinados a producir la mínima cantidad de material tóxico posible.
4. Productos seguros: los productos sintetizados deberán ceñirse a su función, intentando en todo momento disminuir su toxicidad.
5. Disolventes y aditivos seguros: el uso de disolventes y otras sustancias aditivas deberá evitarse siempre que sea posible, y en caso de ser imprescindibles las sustancias inocuas serán las mejores candidatas.
6. Eficiencia energética: los procesos deberán seguir rutas de bajo consumo energético, a temperatura y presión ambientales siempre que sea posible.
7. Fuentes renovables: los reactivos y material usado deberán ser renovables, se evitará siempre el uso de recursos no renovables.
8. Reducción de productos secundarios: el camino de síntesis deberá ser lo más sencillo posible, evitar reacciones innecesarias reducirá la cantidad de productos secundarios obtenidos.
9. Catálisis: el uso de reactivos con función catalítica en el proceso será preferible a los reactivos estequiométricos.
10. Biodegradabilidad: los productos deberán ser de fácil degradación, una vez acabada su función.
11. Prevención de la polución: el control del proceso deberá llevarse en tiempo real para prevenir o minimizar la generación de contaminantes.
12. Prevención de accidentes: las rutas de síntesis deberán estar diseñadas para evitar en la medida de lo posible productos que puedan causar accidentes, explosiones, fuegos y escapes al medio.

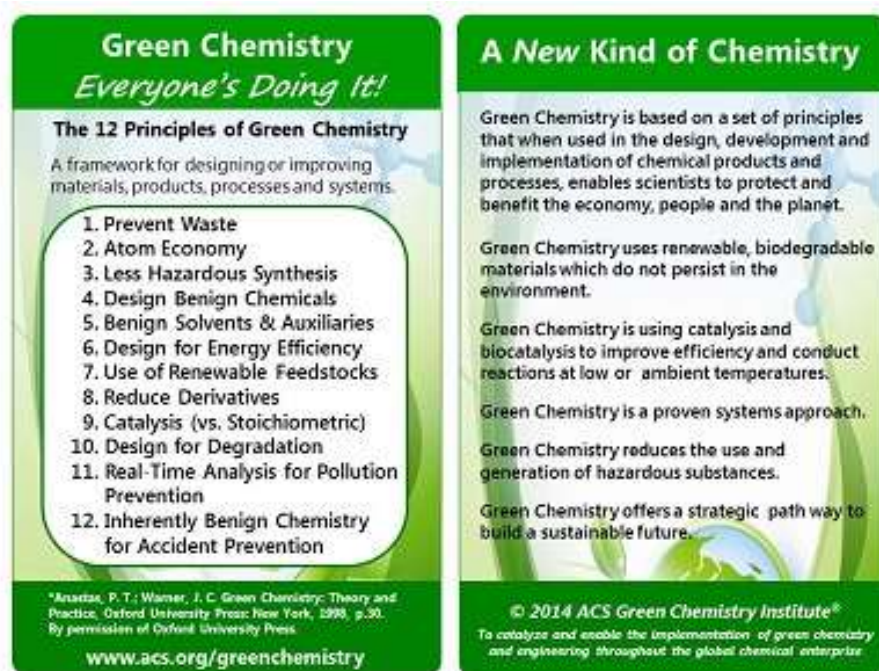


Ilustración 5-1 Los 12 principios de la química verde. ("12 Principles of Green Chemistry - American Chemical Society," n.d.)

5.1. Nanotecnología verde

La nanotecnología verde es la aplicación de la química verde en la producción de nanoestructuras. Se busca el aprovechamiento de organismos biológicos o sus componentes como sintetizadores o material de síntesis de nanomateriales (Basiuk & Basiuk, 2015).

Los principios de la síntesis verde pueden ser aplicados a la síntesis de nanopartículas metálicas, pero se debe asegurar la bondad de tres aspectos importantes: el medio donde se produce la reacción, el reductor utilizado y los estabilizantes requeridos (Raveendran, Fu, & Wallen, 2003). La aproximación verde ha ganado gran popularidad debido a que frecuentemente, estas tres características se logran de un solo precursor (Kharissova, Dias, Kharisov, Pérez, & Pérez, 2013).

Gran parte de la bibliografía consultada estudia la síntesis de nanopartículas de metales nobles, ya sean de plata (Baruwati & Varma, 2009; Kumar, Mamidyala, Reddy, & Reddy, 2012; Mittal, Chisti, & Banerjee, 2013), oro (Baruwati & Varma, 2009; Castro, Blázquez, González, Muñoz, & Ballester, 2010), platino (Baruwati & Varma, 2009), etc., pero esta tecnología también ha sido aplicada satisfactoriamente a otros elementos menos valiosos obteniendo así nanopartículas del metal base o de óxidos (Gordon et al., 2011; Machado et al., 2013; Mohan Kumar, Mandal, Siva Kumar, Sreedhara Reddy, & Sreedhar, 2013).

En esta síntesis son usados desde microorganismos (X. Zhang, Yan, Tyagi, & Surampalli, 2011) hasta plantas (Machado et al., 2013). Los microorganismos presentan dos tipos de síntesis intracelular y extracelular (Castro et al., 2010; X. Zhang et al., 2011). En la síntesis intracelular, los iones son transportados dentro de la célula, donde las enzimas se encargan de generar la forma básica de elemental metal. En cambio, en la síntesis extracelular los iones son atrapados (fuerzas electrostáticas y secreciones adherentes) y transformados en la membrana de la célula (X. Zhang et al., 2011).

No obstante, se ha observado que las plantas desempeñan mejor que muchas bacterias esta tarea de síntesis, tanto en estabilidad y velocidad de reacción como en la variedad de formas y tamaños conseguidos (Iravani, 2011).

La diversidad de formas y tamaños —relacionados directamente con las propiedades de las nanopartículas— se debe a la gran cantidad de agentes reductores presentes y su diferente grado de concentración entre diferentes plantas (Machado et al., 2013), partes de la planta e incluso condiciones de crecimiento e historial genético (Basiuk & Basiuk, 2015).

El proceso de fabricación de nanopartículas metálicas se basa en la reducción de sus respectivos iones cuando se encuentran en disolución acuosa (Machado et al., 2013), los compuestos a los que se les atribuye la función reductora en las plantas son aminoácidos, ácido cítrico, flavonoides, compuestos fenólicos, terpenos, compuestos policíclicos, enzimas, péptidos, polisacáridos, etc. (Basiuk & Basiuk, 2015).



Ilustración 5-2 Síntesis verde. La forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas a partir de extractos de las hojas de la misma planta, puede variar enormemente dependiendo de la época del año, el agua disponible, estrés sufrido por la planta, otras condiciones ambientales, etc., esta variabilidad se convierte en un problema si se desea obtener un determinado tipo de nanopartículas. (Basiuk & Basiuk, 2015)

Como se acaba de ver y como señalan Paulino, L., Garcez, I. y Caetano, C. en el libro *Green Processes for Nanotechnology: from Inorganic to Bioinspired Nanomaterials* [ed. Springer, 2015], la reproductibilidad es uno de los inconvenientes más acentuados, además de la industrialización del proceso y la predictibilidad de nanopartículas a obtener a partir del control

de los parámetros de la reacción (temperatura, presión, pH, concentraciones, tiempo de reacción, etc.).

Entiéndase industrialización del proceso como el cambio de escala en la fabricación, desde el laboratorio a una producción eficiente con fines comerciales.

Usualmente se adopta como agente reductor extractos de las hojas de plantas, ya que estas son abundantes, baratas y se regeneran fácilmente a diferencia de otros tejidos vegetales (Basiuk & Basiuk, 2015). Las otras partes de las plantas adquieren mayor importancia cuando las hojas tienen valor o no contienen suficientes agentes reductores de utilidad.

En todo caso el procedimiento de extracción de reductores debe hacerse siempre de la misma manera, aunque no se asegura la reproducibilidad del resultado.

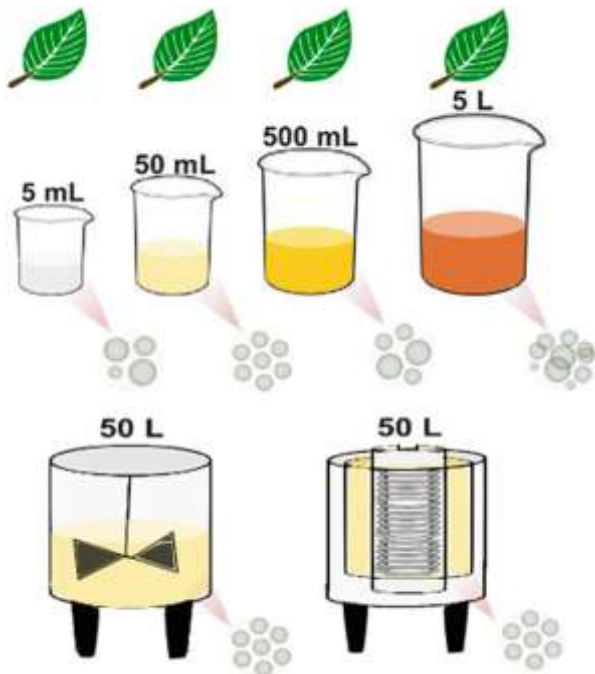


Ilustración 5-3 Producción, química verde. El aumento de la producción de nanopartículas se lleva a cabo adaptando el proceso a reactores, tanto de lote como de flujo, para obtener los resultados deseados. (Basiuk & Basiuk, 2015)

6. Usos y Aplicaciones

Los usos actualmente dados a las nanopartículas metálicas pueden ser divididos en dos grandes familias, la primera sería el uso de las nanopartículas ya sea en medicina, desinfección, catálisis, reacciones químicas, electrónica, etc. La segunda familia se compone de aquellos casos donde se usan como aditivos para mejorar las propiedades de una matriz.

6.1. Nanopartículas

Aquí se describen aquellos usos que les puedan ser conferidos a las nanopartículas metálicas, no se encuentran todas las aplicaciones ni todos los campos encontrados en la bibliografía debido a que han sido seleccionados solamente aquellos donde la homogeneidad de formas y tamaños de las nanopartículas sintetizadas usando la vía verde lo permite.

6.1.1. Tratamiento de aguas residuales

Quizá el campo de aplicación más inmediato e interesante de las nanopartículas metálicas – desde el punto de vista de este trabajo– sea la posibilidad del tratamiento de aguas residuales (Tang & Lo, 2013). Algunos materiales nanometálicos han sido usados en la remoción de metales como el Cr, Cd, Hg, Zn, As y Cu (Sharma, Srivastava, Singh, Kaul, & Weng, 2009).

Los óxidos de hierro, el dióxido de titanio y el óxido de aluminio son usados como una vía efectiva y barata en la adsorción de metales pesados y radioisótopos a través de un doble proceso, la adsorción superficial y la difusión dentro de la partícula (Qu, Alvarez, & Li, 2013).

La capacidad de adsorción de las nanopartículas de óxidos metálicos es mayor que la de los óxidos macroscópicos (Qu et al., 2013). Esta área superficial no se ve afectada en gran medida cuando se aplican presiones moderadas (Lucas et al., 2001), así, las nanopartículas pueden ser manufacturadas en forma de pastillas, sin perder su capacidad adsorbente.

Las propiedades magnéticas están íntimamente relacionadas con el volumen del material. En el caso del hierro al reducir su tamaño por debajo de 40 nm, el material se vuelve súper magnético (Yavuz et al., 2006), y por lo tanto más fácil de separar.

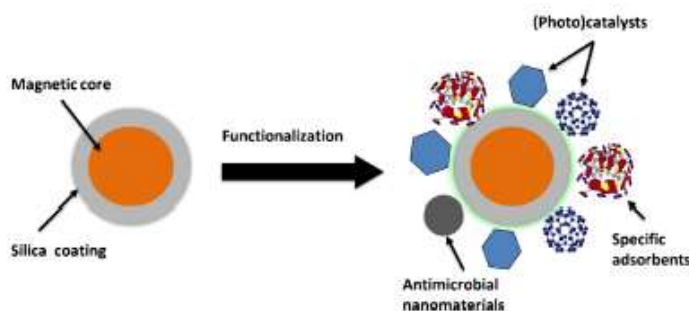


Ilustración 6-1 Partícula magnética funcionalizada. La nanopartícula puede ser provista de una capa superficial de otro material, esta servirá para obtener otras propiedades que se consideren interesantes. (Qu et al., 2013)

Este comportamiento en el tratamiento de aguas también se ha observado en nanopartículas bimetálicas (BNPs), específicamente con BNPs de hierro y níquel, estables en agua neutra, pero con tendencia a la desactivación en presencia de determinados componentes de aguas subterráneas. Especialmente dañinos para ellas son los fosfatos (Han & Yan, 2014).

6.1.2. Catálisis

Se ha encontrado extenso uso de nanopartículas metálicas como catalizador. Ya sea en la hidrogenación de ácido levulínico para la producción de biocombustibles (Basiuk & Basiuk, 2015), como en la degradación fotocatalítica de tintes con nanopartículas de sulfuro de cadmio (Upadhyay, Sharma, Singh, Amritphale, & Chandra, 2012).

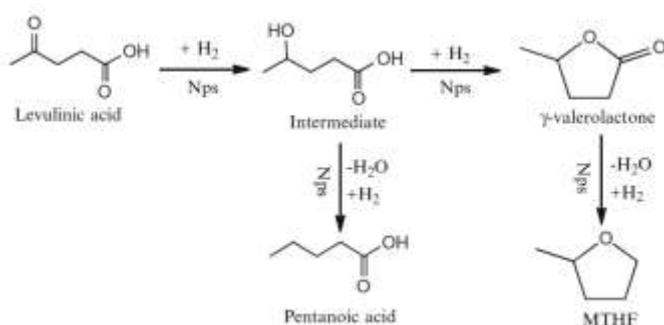


Ilustración 6-2 Catálisis LA. (Basiuk & Basiuk, 2015)

Nanopartículas de hierro producidas con hojas de té verde fueron probadas como catalizadores de Fenton. Se usaron en la decoloración de disoluciones que contenían azul de metileno y naranja de metileno con excelentes resultados cinéticos, de segundo orden con el azul de metileno y de primer orden con el naranja de metileno (Kharissova et al., 2013; Shahwan et al., 2011).

En otro estudio se ha usado nanopartículas de dióxido de estaño recubiertas con platino y rodio en la oxidación del etanol hacia dióxido de carbono (Kowal et al., 2009).

Su uso como catalizador en la degradación de contaminantes orgánicos fue también reportado, mediante la degradación de azul de bromotimol con peróxido de hidrógeno (Hoag et al., 2009).

6.1.3. Actividad antibacteriana

La actividad antibacteriana ha sido reportada principalmente en NPs de metales nobles (Basiuk & Basiuk, 2015).

Las nanopartículas de oro no demostraron por sí mismas ser tóxicas para las bacterias *E. Coli* (Williams, Ehrman, & Pulliam Holoman, 2006), aunque pueden potenciar los efectos antibióticos (Basiuk & Basiuk, 2015).

Los efectos de las nanopartículas de plata dependen más de su forma y tamaño (M. K. Rai, Deshmukh, Ingle, & Gade, 2012). Estas pese a ser letales para células microbianas, no son dañinas en células humanas (M. Rai et al., 2014). Las NPs de plata se adhieren a la membrana de las células bloqueando o dificultando la respiración y la permeabilidad (Bryaskova, Pencheva, Nikolov, & Kantardjiev, 2011). También se ha reportado la penetración dentro de la célula por parte de nanopartículas de plata (Morones et al., 2005), en este caso, las propiedades antimicrobianas y antibióticas de las NPs derivan de su reacción con proteínas básicas para la supervivencia de la célula (Basiuk & Basiuk, 2015).

Nanopartículas de cobre sintetizadas a partir de sulfuro de cobre demostraron tener actividad antibacteriana en patógenos humanos, especialmente con el *Staphylococcus Aureus* y la *Escheria Coli* (Caroling, Vinodhini, Ranjitham, & Shanthi, 2015). Las nanopartículas de óxido de cobre sintetizadas a partir de algas marrones también mostraron actividad antimicrobiana contra las bacterias *Enterobacter aerogenes* (Gram negativa) y *Staphylococcus aureus* (Gram positiva) (Abboud et al., 2013).

6.1.4. Biomedicina

Las nanopartículas de dióxido de hierro supermagnéticas (SPIONs –*Supermagnetic iron oxide nanoparticles*), destacan por las posibilidades que ofrecen la biomedicina, especialmente en la entrega selectiva de medicamentos (Mahmoudi, Sant, Wang, Laurent, & Sen, 2011).

Los SPIONs contienen óxido de hierro que les permite ser dirigidos a determinadas áreas mediante el uso de imanes externos, con ello se reducirían dos de los principales problemas presentes al consumir medicamentos: su distribución en todo el organismo y la disminución de la dosis requerida, ya que la entrega es más eficiente (Mahmoudi et al., 2011). La composición usual de los SPIONs es la de un núcleo de NPs de óxido de hierro recubiertas por un polímero biocompatible, o la de un polímero biocompatible que sirva de matriz a incrustaciones de NPs de óxido de hierro dentro de sus poros (Hans & Lowman, 2002).

Una vez los SPIONs se han reunido en la zona destinada, el medicamento es liberado por cambios enzimáticos, en la temperatura o el pH (Alexiou et al., 2000; Mahmoudi et al., 2011).

6.1.5. Sensores

En los sensores de gases, el uso de óxidos metálicos para formar una heterounión en la interfaz ha permitido mejorar notablemente su sensibilidad (Miller, Akbar, & Morris, 2014). En los sensores de tipo resistivo, dos o más electrodos miden la variación de la resistencia eléctrica del óxido metálico en presencia del gas (Miller et al., 2014).

Se ha probado el diseño de un sensor de la melamina presente en la leche a partir de la modificación de un electrodo de oro con quitosano, nanopartículas de óxido de calcio y líquidos iónicos (Rovina, Siddiquee, & Wong, 2015).

6.2. Nano-compuestos

Se entiende como materiales nanocompuestos a la combinación voluntaria de dos o más tipos de materiales, para obtener las mejores características de cada uno de ellos (Twardowski, 2007). Existen infinidad de materiales nanocompuestos, en este trabajo nos referiremos a dos grupos importantes, las nanopartículas en matriz polimérica y las nanopartículas compuestas.

6.2.1. Nanopartículas en matriz polimérica

En esta categoría el material está formado por nanopartículas metálicas aisladas y esparcidas en un polímero (Hanemann & Szabó, 2010). El aumento de la importancia de la superficie de contacto entre la nanopartícula y el polímero fomenta la aparición de una capa interfásica en la interfaz, esta capa está relacionada directamente con la estabilidad estructural del material y las propiedades que presenta (Choi, Shin, Yang, & Cho, 2015).

Como antes se ha mencionado la capa interfásica está relacionada con la modificación de propiedades en el material, y su presencia depende del tamaño de la interfaz nanopartícula-polímero, entonces la dispersión correcta de las nanopartículas en la matriz es un factor fundamental (Tjong, 2006). La aparición de nuevas propiedades fomenta el surgimiento de nuevos campos en los que estos materiales puedan ser utilizados como la micro óptica, electrónica, conversión y almacenaje de energía (Hanemann & Szabó, 2010).

6.2.2. Nanopartículas compuestas

Son nanopartículas formadas por un núcleo y una capa exterior, de diferentes materiales. Su obtención se debe al deseo de obtener propiedades alternativas, principalmente eléctricas, ópticas, magnéticas, biológicas... (Hanemann & Szabó, 2010).

7. Métodos de síntesis y caracterización

7.1. Métodos de síntesis

La síntesis de las nanopartículas es la agrupación de todos aquellos procedimientos que posibiliten la formación neta de estas a partir de unos reactivos o precursores. Tradicionalmente se ha dividido en tres etapas: la nucleación, el crecimiento y la estabilización.

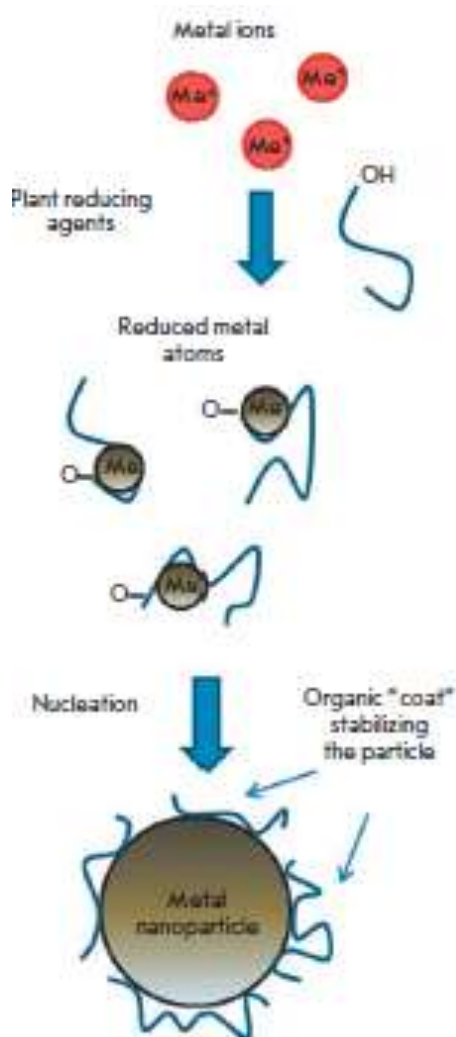


Ilustración 7-1 Síntesis verde. (Makarov et al., 2011)

En una reacción pueden o no darse estas etapas, por ejemplo, luego de la nucleación puede producirse el crecimiento, o el crecimiento unido a la nucleación. De esta manera obtendríamos nanopartículas metálicas de tamaño variado. Para obtener resultados más regulares se debe controlar la reacción según sea necesario.

La reacción usual de síntesis de nanopartículas metálicas (MNPs) incluye su reducción por medio de una base fuerte (agente reductor) (Basiuk & Basiuk, 2015). Desde la aproximación verde a la síntesis, se busca el uso de material vegetal rico en grupos funcionales capaces de oxidarse.

7.1.1. Nucleación

La nucleación es una fluctuación de fase ocasionada por vibraciones atómicas provocada por energía térmica ("Nucleation Theory," n.d.). Los dos tipos existentes de nucleación son la homogénea y la heterogénea ("Nucleation Theory," n.d.). Otra clasificación va en función de la existencia de núcleos previos durante la nucleación, entonces tendríamos la nucleación primaria y la nucleación secundaria (Hart, 2009; Mullin, 1976).

En la síntesis de nanopartículas sólidas, la vía húmeda –aquella que trabaja con líquidos– es preferida, ya que permite un mayor contacto entre los reactivos y propicia la homogeneidad en los productos (Basiuk & Basiuk, 2015).

En el caso de síntesis de MNPs por vía húmeda, los tipos de nucleaciones se caracterizan por:

- Nucleación homogénea: moléculas de soluto dentro de una fase líquida se combinan para producir núcleos; no existe fase sólida previa.
- Nucleación heterogénea: los núcleos se forman en una superficie preexistente de otro material (impurezas, paredes del recipiente).
- Nucleación primaria: también conocida como nucleación espontánea; puede ser homogénea o heterogénea.
- Nucleación secundaria: ocurre en condiciones en las que no se produciría la nucleación primaria, simplemente por el hecho de que ya existen núcleos creciendo o agregados del mismo material

7.1.1.1. Modelo termodinámico de la nucleación

Supongamos la formación de un núcleo dentro de un sistema de una sola fase. La variación de la energía libre de Gibbs asociada al cambio será:

$$\Delta G = \Delta G_b + \Delta G_s \quad (\text{Ecuación 17})$$

Dónde:

- ΔG : Variación energía libre de Gibbs.
- ΔG_b : Variación energía libre del volumen
- ΔG_s : Variación energía libre superficie

La variación de la energía libre equivale a la adición del incremento del potencial químico y la energía superficial, (Ecuación 18).

$$\Delta G = \frac{\frac{4\pi}{3} R^3 \Delta\mu}{a_v} + 4\pi R^2 \gamma \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde:

- ΔG : Variación energía libre de Gibbs.
- $\Delta\mu$: Variación del potencial químico por átomo.
- γ : Energía superficial por átomo.
- a_v : Volumen atómico.
- R : Tamaño de la partícula.

La variación del potencial químico por átomo equivale a la variación del potencial químico entre los estados sólido y líquido, (Ecuación 19).

$$N\Delta\mu = N(\mu_s - \mu_l) = -NK_b T \ln(S) \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde:

- N : Número de átomos.
- $\Delta\mu$: Variación del potencial químico por átomo.
- μ_s : Potencial químico atómico sólido.
- μ_l : Potencial químico atómico líquido.
- k_b : Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.
- $S = \frac{p}{p_e} = \frac{c}{c_e}$: Cociente entre una propiedad (presión, concentración,...) y la propiedad en el equilibrio.

Substituyendo Ecuación 19, en la Ecuación 18 modificada para obtener una ecuación dependiente del número de átomos, llegamos a la cantidad de trabajo reversible necesario para crear los núcleos de N átomos:

$$\Delta G = -NK_b T \ln(S) + 4\gamma\pi \left(\frac{3a_v}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} (N)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Ecuación 20})$$

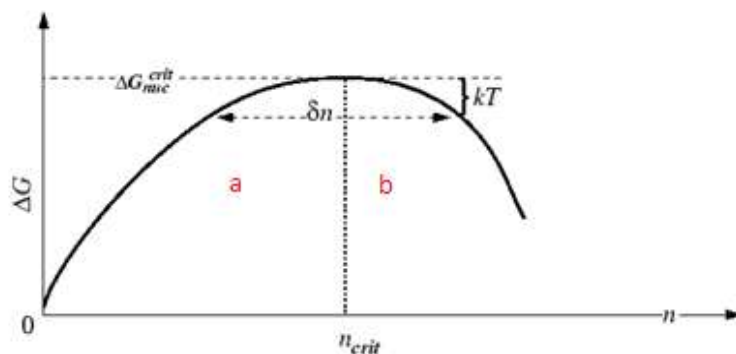


Ilustración 7-2 Energía libre de Gibbs y nucleación. Dado un valor de $\frac{d\Delta G}{dn} = 0$, los núcleos de la zona a se extinguirán mientras los de la zona b crecerán. ("Lecture_24," n.d.)

Para obtener el mínimo tamaño de núcleo viable, dadas ciertas condiciones:

$$\frac{d\Delta G}{dN} = 0 = -K_b T \ln(S) + \frac{8\pi}{3} \gamma \left(\frac{3a_v}{4\pi} \right)^{2/3} N^{-1/3} \quad (\text{Ecuación 21})$$

$$N_{crit} = \frac{32\pi\gamma^3 a_v^2}{3(K_b T \ln(S))^3} \quad (\text{Ecuación 22})$$

De esta manera observamos que la principal manera para controlar la formación y el número de núcleos es a través de la temperatura, ya que se necesita más energía para la nucleación que para el crecimiento.

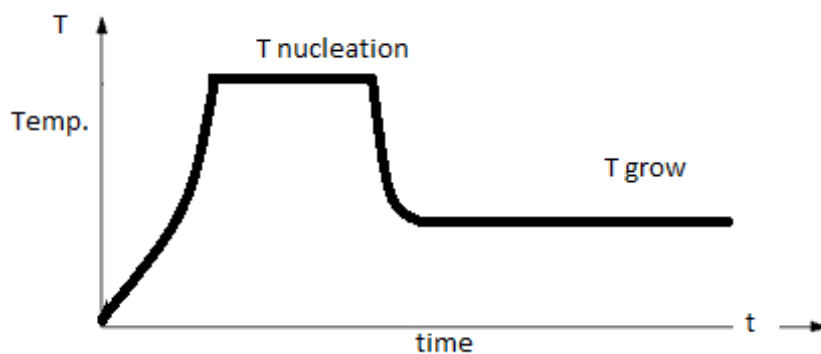


Ilustración 7-3 Control de la Temperatura 1. La energía requerida en la nucleación es mayor que la solicitada en el crecimiento, el control de la temperatura en el tiempo nos permite limitar la formación de nuevos núcleos.

Este método es especialmente útil en procesos de flujo ya que determinando el caudal, podemos definir el tiempo que dm reside a cierta temperatura y un promedio de núcleos formados en sí, el siguiente paso sería llevarlo a regiones de temperatura menor para asegurar solamente el crecimiento.

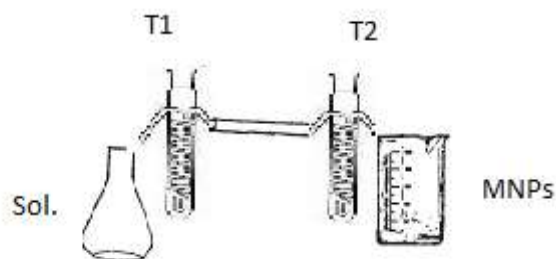


Ilustración 7-4 Control Temperatura 2. Control de la temperatura en un proceso de flujo

Otro parámetro de control sería la concentración de precursores, esta aproximación nos permite diferenciar concentraciones en las cuales son hegemónicas la nucleación o el

crecimiento (*Ilustración 7-5 Control por Concentración.*).

El control de la concentración, temperatura y el tiempo se puede aplicar satisfactoriamente en procesos en *batch*, según este planteamiento, se “sembrarían” una determinada cantidad de núcleos, a los cuales se intentaría hacer crecer luego.

Así, el procedimiento se divide en dos partes, en una primera se producen los núcleos en unas condiciones de temperatura adecuadas a partir de cierta cantidad de los precursores. Una vez formados los núcleos, se suavizan las condiciones de trabajo y se agrega el resto de los precursores; bajo estas nuevas condiciones los núcleos formados pueden crecer, pero no pueden producirse nuevos.

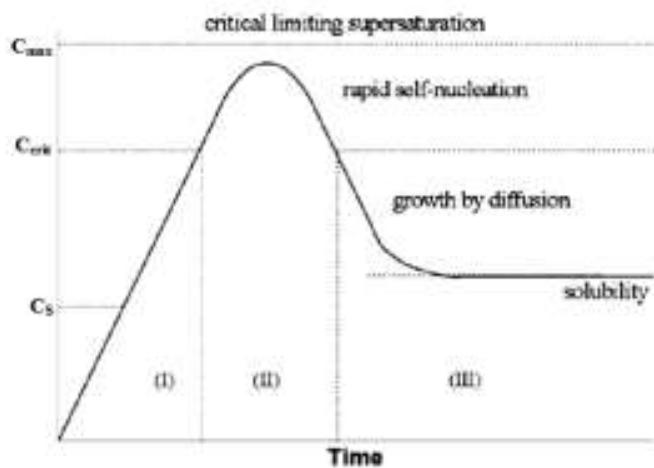


Ilustración 7-5 Control por Concentración. La formación de núcleos también cambia en función de la concentración de soluto disponible. Por encima de la concentración crítica prevalece la nucleación, mientras que por debajo el crecimiento por difusión. (Mehranpour, Askari, Ghamsari, & State, 2012)

7.1.2. Crecimiento

El crecimiento es la segunda etapa en la síntesis de nanopartículas, puede darse un crecimiento solo o un crecimiento con nucleación. En el segundo caso, además del crecimiento de los núcleos ya existente, se produce la formación de nuevos.

7.1.2.1. Modelado de la difusión de una partícula

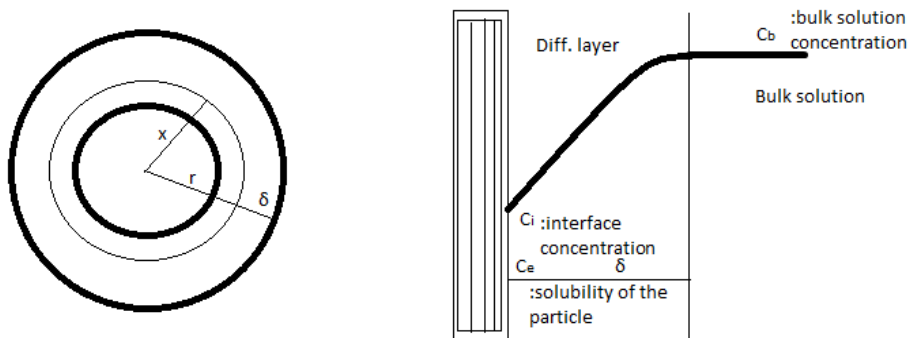


Ilustración 7-6 Crecimiento por difusión. Partícula de radio r que crece por difusión hasta radio $r + \delta$.

El flujo de monómeros es la multiplicación del área de reacción, el coeficiente de difusión D y la concentración de monómero.

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Ecuación 23})$$

$$\frac{J}{4\pi D} \int_{r+\delta}^r \frac{dx}{x^2} = \int_{c_b}^{c_i} dc \quad (\text{Ecuación 24})$$

$$\frac{J}{4\pi D} \left(\frac{\delta}{r(r + \delta)} \right) = c_b - c_i \quad (\text{Ecuación 25})$$

$$J = 4\pi x^2 K(c_i - c_e) \quad (\text{Ecuación 26})$$

Combinando (Ecuación 25) y Ecuación 26:

$$\frac{c_i - c_e}{c_b - c_i} = \frac{D}{K \cdot r} \left(1 + \frac{r}{\delta} \right) \quad (\text{Ecuación 27})$$

Si: $D \ll K \cdot r$:

$$c_i \approx c_e \quad (\text{Ecuación 28})$$

El crecimiento en función del tiempo se obtiene:

$$J = \frac{4\pi D r(r + \delta)}{\delta} (c_b - c_e) = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (\text{Ecuación 29})$$

La siguiente ecuación (Ecuación 30) indica que el crecimiento por difusión de las nanopartículas depende de su tamaño, de esta forma cuanto más grandes sean más

lentamente crecerán.

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) (c_b - c_e) \quad (\text{Ecuación 30})$$

7.1.3. Parámetros de control

En las secciones de nucleación (7.1.1) y crecimiento (7.1.2) de este subapartado, se ha observado que modificando la temperatura y la concentración del precursor metálico se puede modificar la síntesis. El gobierno de estos y otros parámetros permite controlar la síntesis.

Cuando se sintetizan nanopartículas con productos orgánicos como reactivos, estas nanopartículas varían en forma y tamaño en función del reductor usado, como fue observado en la síntesis de nanopartículas de oro usando extracto de bagazo de uva, vino blanco y vino tinto (Baruwati & Varma, 2009).

Esta variación en las características del producto ya fue observada por S. Panigrahi et al., en 2004 cuando se usaron glucosa, sacarosa y fructosa en la síntesis de NP de Au. La glucosa y la sacarosa producían NPs de tamaño variable mientras que con la fructosa se obtenían NPs de tamaño semejante (Panigrahi, Kundu, Ghosh, Nath, & Pal, 2004).

La glucosa al ser un reductor más fuerte que la sacarosa genera partículas demasiado pequeñas para la estabilidad coloidal y por lo tanto tiende a la coalescencia (Panigrahi et al., 2004).

Entonces puede ser deducido que esta variación de formas y tamaños se debe a la presencia de diferentes compuestos reductores en los extractos o el material orgánico. Estos compuestos diferentes no solamente tendrán diferente poder reductor, sino que tendrán diferentes tiempos de actuación, y de interacción entre ellos y los nuevos compuestos que vayan surgiendo. En definitiva todos estos factores intrínsecos al material orgánico reductor afectan enormemente a la variabilidad del producto.

El siguiente parámetro de control es el pH. En la síntesis de NPs de Au usando como reactivo la pulpa de remolacha, la modificación del pH del medio de la reacción afectó la forma y el tiempo de reacción de las NPs (Castro et al., 2010).

En el estudio de Castro et al., se vio que a pHs bajos se obtenían estructuras poligonales (triangulares y hexagonales), a pHs medios *nanorods* y estructuras poligonales; finalmente, a pHs altos nanohilos. El tiempo de reacción varió de manera directa, de manera que las reacciones más lentas se produjeron a pHs inferiores.

De manera similar Caroling et al. observaron que, en la formación de NPs de Cu, un aumento del pH reducía el tiempo de reacción –hecho que concuerda con la teoría, ya que a pHs

elevados abundan las especies básicas favoreciendo la reducción– y modificaba el tamaño de las nanopartículas (Caroling et al., 2015).

En este mismo estudio se observa el comportamiento al variar la temperatura, el uso de agentes estabilizantes y el tiempo de la reacción.

S.No	Ratio (Extract:CuSO ₄)	Time taken for the formation of CuNp	λ _{max}
1.	1:1	2 hours	324
2.	1:2	1 hour	268
3.	1:3	30 mins	294

Ilustración 7-7 Efecto del pH en la reacción. (Caroling et al., 2015)

7.1.4. Síntesis verde de metales nobles

La síntesis verde de diferentes metales nobles Au, Ag, Pt, Pd, etc., ha sido extensamente estudiada; extractos de diferentes plantas (Mittal et al., 2013), hongos, bacterias y otros microorganismos han sido usados satisfactoriamente en la producción de NPs (X. Zhang et al., 2011).

Nanopartículas de plata (5-10 nm) fueron sintetizadas usando radiación microondas a partir de nitrato de plata y glutatión, siendo este último el agente reductor y al mismo tiempo el estabilizante. Las partículas comenzaron producirse entre 30-60 s con radiación de potencias tan bajas como 50W. Existe la posibilidad de adaptar este método a la fabricación de NPs de Au, Pd y Pt (Baruwati, Polshettiwar, & Varma, 2009).

Nanopartículas de plata (10-20 nm) fueron sintetizadas usando azúcar de mesa, la capacidad anticancerígena las NPs resultantes fue evaluada, obteniéndose resultados satisfactorios (Muazzam & Ismail, 2011). Resultados similares se obtuvieron usando geraniol como reductor (Safaepour, Shahverdi, Shahverdi, Khorramizadeh, & Gohari, 2009).

Los extractos de plantas también son habituales en la fabricación de NPs de Ag. Entre las ventajas de este proceso está que las reacciones frecuentemente se llevan a cabo a temperatura ambiente. Si es necesaria una temperatura superior, no se suelen superar los 100° (Kharissova et al., 2013).

La síntesis de NPs de Ag con el extracto en caliente de hojas de olivo aparece en la bibliografía. La mayoría de las NPs de Ag fueron esféricas con un tamaño de entre 20-25 nm, pudiendo cambiarse el tamaño medio de las nanopartículas con variaciones de la concentración del extracto de hojas y del pH, de manera que a pHs elevados se generan más núcleos y el tamaño de las NPs disminuye (Khalil, Ismail, El-Baghdady, & Mohamed, 2014).

Nanopartículas de plata fueron sintetizadas usando azúcares de disoluciones de melaza de sorgo a diferentes pHs que modificaron el tamaño de las nanopartículas obtenidas (Kumar et al., 2012). Asimismo, también ha sido estudiada la dependencia temporal de la nucleación y el crecimiento de nanopartículas de plata en función azúcares, con diferente poder reductor (Mehta, Chaudhary, & Gradzielski, 2010). Estas diferencias entre los azúcares quedan manifiestas una vez más con las NPs de Ag obtenidas con sacarosa ($5.2 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$) y con maltosa ($62.4 \text{ nm} \pm 9.5 \text{ nm}$) (Filippo, Serra, Buccolieri, & Manno, 2010).

También han sido usados extractos de banana (Bankar, Joshi, Kumar, & Zinjarde, 2010), menta piperita (*Mentha piperita*) (MubarakAli, Thajuddin, Jeganathan, & Gunasekaran, 2011), hojas de *azadiractha indica* (Safaepour et al., 2009), entre otros. Es más, múltiples veces se ha reportado la formación de NPs mediante la síntesis verde (Barrado, Domínguez, & Barrado, 2011; Baruwati & Varma, 2009; Castro et al., 2010; Kharissova et al., 2013; Panigrahi et al., 2004).

7.1.5. NPs de Hierro y óxidos de hierro

Se ha reportado la síntesis de nanopartículas de hierro con diferentes extractos vegetales, así como también el efecto del disolvente y la humedad de las hojas de donde se extraen los agentes reductores (Machado et al., 2013). En este estudio Machado et al. observaron que los mejores extractos reductores fueron los obtenidos de hojas con baja humedad y a temperatura de extracción de 80°C . Los progresos de usar una mezcla (50:50) etanol-agua como disolvente no fueron relevantes comparados con el uso del agua sola.

Estas mismas nanopartículas de hierro elemental fueron sintetizadas, a temperatura ambiente, en unos pocos minutos, usando polifenoles del té y sin la necesidad de incluir estabilizantes o reductores adicionales. Dependiendo del precursor se puede observar un cambio en el color debido a la reacción. Hoag et al. monitorizaron (mediante UV-Vis) la degradación de azul de bromotimol con H_2O_2 , catalizada con NPs de hierro con el fin de conocer sus efectos en la degradación de contaminantes orgánicos. Los resultados obtenidos demostraron que el uso de NPs de Fe como catalizador en la degradación del azul de bromotimol superó claramente al EDTA y al EDDS (Hoag et al., 2009).

La caracterización con TEM, SEM/EDX, XPS, XRD, y FTIR del producto de la síntesis de NPs de hierro con hojas de té verde, además mostró la existencia de NPs de óxido de hierro y de hidróxidos de hierro (Shahwan et al., 2011).

Las hojas de té verde también sirvieron como reductor y estabilizante en la síntesis, por primera vez, de NPs de hierro y NPs bimetálicas de Fe/Pd en una membrana como soporte (Smuleac, Varma, Sikdar, & Bhattacharyya, 2011).

NPs de hierro y paladio fueron también sintetizadas usando extracto acuoso del árbol

teminalia (*Terminalia Chebula*); la caracterización dio a conocer que las nanopartículas de hierro eran amorfas, con un tamaño inferior a 80 nm, y las nanopartículas de paladio eran cúbicas con un tamaño inferior a 100 nm (Mohan Kumar et al., 2013).

Nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 con temperatura de bloqueo de 150 K fueron sintetizadas por primera vez usando brotes de soja en condiciones atmosféricas normales y temperatura ambiente. Las nanopartículas se formaban en el tejido epidérmico y en tallos de los brotes de soja (Cai, Shen, Xie, Li, & Wang, 2010).

El 2011 fue publicada la patente US20110110723 A1 por Varma et al. En ésta patente se describían métodos para la fabricación de NPs de Fe, Cu, Pt, Pd, Au, Ag, Mn e In a partir de extractos de plantas, según la patente, estas nanopartículas podían ser usados en la remediación ambiental (George E. Hoag, John B. Collins, Rajender S. Varma, 2009).

Nanopolvos con comportamiento ferromagnético de $\text{Ni}_x\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.35, 0.5$) fueron preparados usando nitratos y un extracto obtenido del aloe vera. Las muestras preparadas fueron caracterizadas con XRD, FT-IR, SEM, TEM y VSM; todas las muestras resultaron en productos policristalinos con tamaños comprendidos entre 15 nm-40 nm (Laokul & Maensiri, 2009).

7.1.6. Cobre y óxidos de cobre

Los estudios sobre otros metales no son tan abundantes (Kharissova et al., 2013), aunque del cobre ha habido algunas publicaciones. NPs altamente estables y dispersas de Cu fueron sintetizadas usando L-ácido ascórbico en medio acuoso, las NPs tenían un diámetro menor a los 2 nm (Kharissova et al., 2013; Xiong, Wang, Xue, & Wu, 2011).

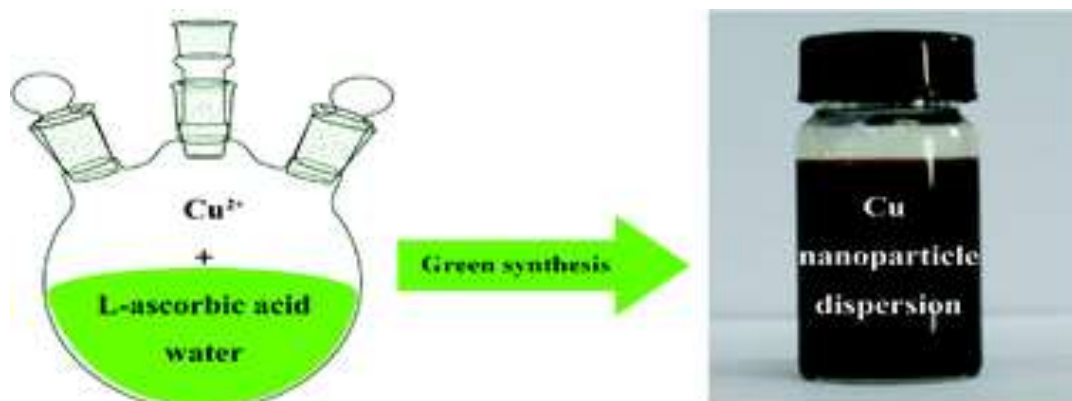


Ilustración 7-8 Síntesis Cu NPs. (Xiong et al., 2011)

Partiendo de sulfuro de cobre, se logró la producción de nanopartículas metálicas de cobre usando el extracto acuoso de la amalaka o grosella espinosa (*Pyllanthus Embilica*). La formación de nanopartículas de cobre fue indicada por un cambio de incoloro a marrón en la

disolución. Estas NPs tenían un tamaño medio de entre 15-30 nm con una estructura FCC (Caroling et al., 2015).

Las algas marrones (*Bifurcaria bifurcata*) fueron usada para fabricar NPs de óxido de cobre de entre 5-45 nm, el proceso se llevó a cabo con el extracto de estas algas a 100-120°C y varia horas de agitación, estas NPs están dotadas de una alta actividad antibacteriana (Abboud et al., 2013).

Nanopartículas de cobre también han sido sintetizadas a partir de diferentes extractos de frutos y otros productos de origen vegetal como el vino tinto. Nanopartículas de óxidos de cobre fueron preparados por la reducción de la disolución de Barfoed, usando extractos de hojas con contenido en azúcares (Kharissova et al., 2013; Ramesh, HariPrasad, & Ragunathan, 2011). En la purificación del producto no se requiere un gran esfuerzo ya que el producto forma una fase sólida en el medio líquido (Ramesh et al., 2011).

La síntesis de nanopartículas de cobre y de óxido de cobre fue probada con éxito usando hongo blanco de la madera (*Stereum hirsutum*), estas NPs al ser caracterizadas con el TEM resultaron ser principalmente esféricas (de entre 5nm-20nm). El experimento fue llevado a cabo en diferentes condiciones de pH y con diferentes sales (CuCl_2 , CuSO_4 , and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (Cuevas, Durán, Díez, Tortella, & Rubilar, 2015).

Nanopartículas de monóxido de cobre fueron sintetizadas usando extractos de *Aloe Vera*, el proceso fue llevado a cabo mediante la agitación constante y vigorosa durante 7h a 130°C. Seguidamente se le aplicó un proceso de centrifugación (2 veces X 20 min y 3500 rpm), lavado (6h) y secado (120°C) para ser finalmente almacenadas. La morfología de las NPs de monóxido de cobre fue controlada a partir de la concentración de extracto de *Aloe Vera* usado en la reducción (Gunalan, Sivaraj, & Venckatesh, 2012).

Mediante procesos biológicos se pueden producir nanopartículas de sulfuros metálicos con características de semiconductores. En el estudio de Schaffie y Hosseini se sintetizaron NPs de sulfuro de cobre a partir de aguas de minas y el hongo *Fusarium Oxysporum*. El proceso requirió una temperatura de 30°C y agitación (200 rpm) durante 96h (Schaffie & Hosseini, 2014).

7.1.7. Níquel

Nanopartículas de Níquel y de óxido de níquel fueron sintetizadas exitosamente usando hojas de lila india (*Azadirachta indica*) y guayabo (*Psidium guajava*), el tamaño de las NPs variaba entre 17-77 nm (Mariam et al., 2014).

Otra ruta alternativa para la obtención de nanopartículas de níquel pasa por su síntesis con shalparni (*Desmodium gangeticum*) como reductor y estabilizante. En el estudio de

Sudhasree et al., se siguieron esta ruta y la ruta química con polietilenglicol (estabilizante) e hidrato de hidracina (reductor) no encontrándose diferencias relevantes entre ambos productos (Sudhasree, Banu, Brindha, & Kurian, 2014).

7.1.8. Zinc

Diferentes nanopartículas de zinc han sido producidas con extractos de hojas de aloe vera (*Aloe barbadensis Miller*) (Kharissova et al., 2013). Sangeetha et al. compararon dos tipos de procesos, uno no biológico (C) y otro biológico en donde además se añadieron las variables de la concentración de extracto de hojas (B) y de extracto del gel (A) del aloe en diferentes cantidades para observar el rendimiento y la velocidad de reacción (Sangeetha, Rajeshwari, & Venckatesh, 2011).

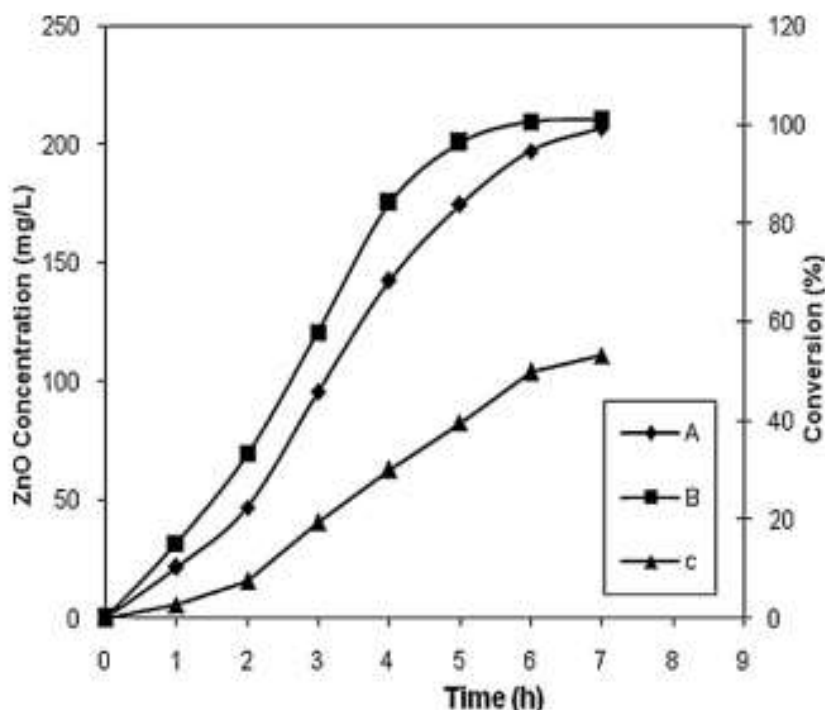


Ilustración 7-9 ZnO nanoparticles concentration. (Sangeetha et al., 2011)

NPs de ZnO también fueron sintetizadas empleando el método sol-gel y usando la gelatina como medio. Las nanopartículas obtenidas eran hexagonales y tenían un tamaño de entre 30nm y 60nm. Los componentes de cadenas largas de la gelatina fueron utilizados para detener el crecimiento y estabilizar las nanopartículas de óxido de zinc (Zak, Majid, Darroudi, & Yousefi, 2011).

El uso de plantas vivas como bioreactores para la síntesis de NPs de ZnO y otras nanopartículas fue discutido por Marchiol, llegándose a la conclusión de que el proceso era factible pero antes debían tenerse ciertas consideraciones (Marchiol, 2012).

7.1.9. Cadmio

También es destacable la síntesis verde de nanopartículas de CdS usando almidón como estabilizante (Wei, Kang, & Mu, 2004). En el caso de la síntesis de nanopartículas de CdSe, se agregó amoníaco; esta síntesis fue llevada a cabo, nuevamente, con almidón (Li, Ren, Liu, De Hu, & Xue, 2007).

7.1.10. Plomo

La síntesis intracelular de nanopartículas de sulfuro de plomo fue estudiada con levaduras marinas (*Rhodospiridium diobovatum*). En la caracterización el UV-Vis se mostró un pico a 320nm, y el TEM estableció que el tamaño de las nanopartículas variaba entre 2-5 nm. Mediante la espectroscopia de absorción atómica se reveló que el 50% del plomo se encontraba en la fase exponencial, mientras que el 35% se acumulaba en la fase estacionaria. En total son recuperables el 90% de las NPs de PbS (Seshadri, Saranya, & Kowshik, 2011). Resultados similares a los anteriores se obtuvieron en el *Motilal Nehru National Institute of Technology* (Singh & Nara, 2013).

7.1.11. Indio

Nanopartículas cúbicas de In_2O_3 de entre 5-50 nm fueron sintetizadas a partir de acetilacetionato de indio y extracto de aloe vera, el precursor es calcinado durante 2h a 400°C-600°C antes de que se formen las nanopartículas. La forma y el tamaño de las nanopartículas varían con la temperatura de calcinación, el mecanismo exacto con el que actúa el aloe vera no está especificado (Maensiri & Laokul, 2008).

Nanopartículas esféricas huecas (NPs de In_2O_3) fueron fabricadas por síntesis hidrotermal entre InCl_3 y glucosa a 180°C durante 12h, seguidas de calcinación a 600°C durante 1h (Y. Zhang, Jiang, Wong, & Zheng, 2010).

7.1.12. Técnicas de fabricación de nanocompuestos

Las técnicas seguidas en la fabricación de nanopartículas con matriz polimérica se clasifican en dos grupos, *in situ* y *ex situ*. Al mismo tiempo, el primer grupo puede ser dividido en métodos *in situ* químicos y métodos *in situ* físicos (Hanemann & Szabó, 2010).

El método *ex situ* se basa en la síntesis externa de las nanopartículas para ser posteriormente unidas con los monómeros o resinas y seguidas de la polimerización.

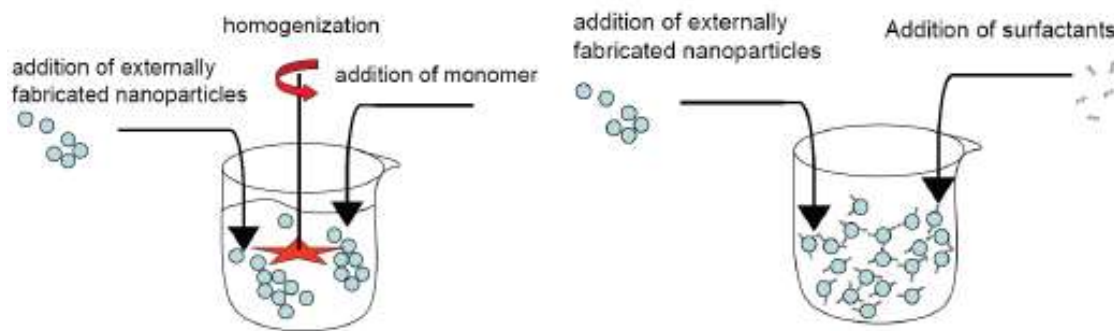


Ilustración 7-10 Técnicas ex situ. (Hanemann & Szabó, 2010)

Este procedimiento fue usado en la incrustación de nanopartículas de Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , y SnSbO en dos polímeros conjugados para observar el comportamiento de sus espectros de luminiscencia (Musikhin, Bakueva, Sargent, & Shik, 2002). La síntesis de NPs de politiofeno-Ni también es llevada a cabo de manera similar, el politiofeno es polimerizado electroquímicamente en presencia de nanopartículas de Níquel (Pascariu, Airinei, Grigoras, Vacareanu, & Iacomi, 2015).

Otras posibilidades que ofrece este método es la funcionalización de la superficie de las nanopartículas y su posterior polimerización (Sangermano et al., 2007).

En la mayoría de métodos *ex situ* físicos se trabaja en fase gaseosa, y se utilizan en la fabricación de nanopartículas compuestas; en una primera etapa se preparan los núcleos que posteriormente serán funcionalizados con una capa exterior (Hanemann & Szabó, 2010).

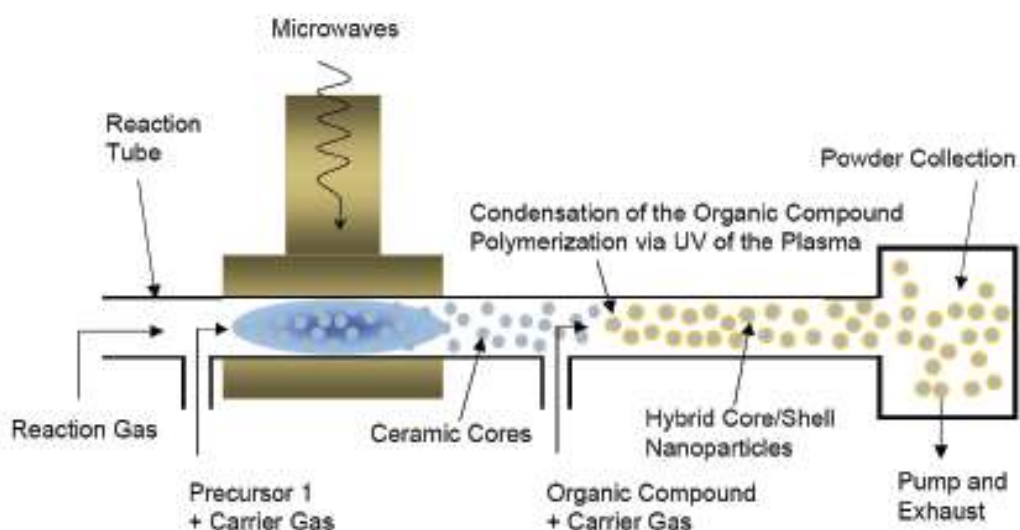


Ilustración 7-11 Nanopartículas compuestas, síntesis con microondas. (Hanemann & Szabó, 2010)

En los métodos químicos *in situ*, es frecuente que la reacción que produzca el material nanocompuesto, se produzca en medio líquido. Es muy común la síntesis sol-gel (Hanemann

& Szabó, 2010).

7.1.13. Listado de procesos útiles

Aquí, se encuentran descritos los procedimientos de síntesis y de caracterización de algunas publicaciones, estas publicaciones han sido elegidas por su facilidad de reproducción y accesibilidad de reactivos.

El punto 7.1.13 se encuentra dividido en secciones, y en cada sección se tratan nanopartículas de metales diferentes. A mismo tiempo las secciones están subdivididas en subsecciones: síntesis, caracterización y referencia (estas tres últimas presentadas en una tabla por comodidad). En la síntesis se tratan los apartados de reactivos, preparación del extracto vegetal, preparación de las nanopartículas y caracterización. En la subsección de caracterización se presentan espectros e imágenes de utilidad y finalmente en la subsección de referencia se da el nombre de la publicación de la que ha surgido la información.

Se ha intentado mantener a lo largo de estas páginas una traducción lo más fiel posible a la original, aunque ha habido algunas variaciones para poder asegurar el encaje de la información en la estructura planteada.

7.1.13.1. Nanopartículas de Hierro elemental

Síntesis

REACTIVOS

Etanol (96%) (Aga, SA), reactivo Folin–Ciocalteu, sulfato de hierro (II) heptahidratado (99.0%) y 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (Sigma-Aldrich), carbonato de sodio (99.8%) (Riedel-de Haën), ácido gálico (98.0%) (Fluka), acetato de sodio trihidratado (99,0 %) (Panreac), glacial ácido acético (99,7%) y ácido clorhídrico (37%) (Carlo Erba), y hexahidrato de cloruro de hierro (III) (99,0%) (Merck). Agua desionizada Tipo II (resistividad=15,0 MΩ·cm) obtenida con un sistema Elix 3 Advantage (Millipore).

PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE HOJAS

Las hojas de los árboles fueron recogidas y picadas, luego fueron tamizadas con un tamiz de 4 mm. 1,8 g de hojas fueron transferidas a un Erlenmeyer de 100 mL al que se añadió 50 mL de agua. El Erlenmeyer fue puesto en un baño agitador (Stuart Scientific SBS30 – máx. rendimiento a 80°C) durante 120 min.

PREPARACIÓN NANOPARTÍCULAS

La capacidad de los extractos para producir nZVIs fue evaluada mezclando 250 mL del

extracto de hojas y 1 μL de una disolución de hierro (III) (0,1 M).

CARACTERIZACIÓN

Las soluciones de color oscuro resultantes se montaron en rejillas de níquel 300-mesh y fueron examinadas utilizando un Microscopio de Transmisión Electrónico JEOL JEM 1400 (TEM; 120 kV) (Tokio, Japón). Se utilizaron de 120.000 a 500.000 aumentos.

Caracterización

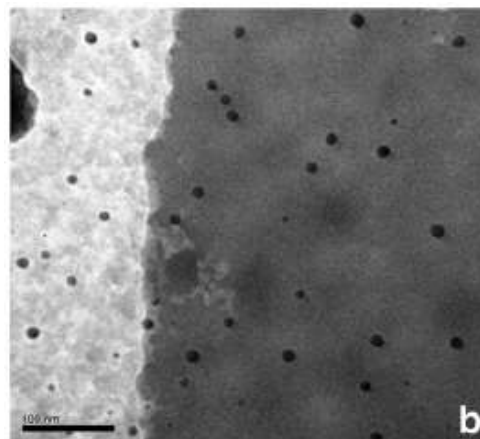
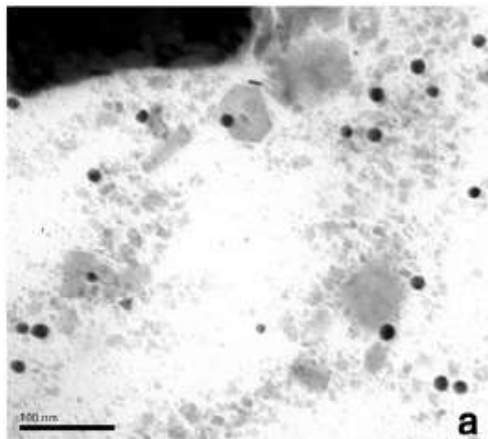


Imagen TEM de nanopartículas de hierro sintetizada usando extracto de hojas de granado (*Punica granatum*)

Imagen TEM de nanopartículas de hierro sintetizada usando extracto de hojas de morera (género *Morus*)

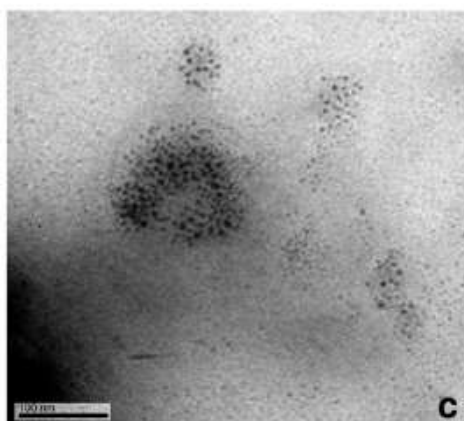


Imagen TEM de nanopartículas de hierro sintetizada usando extracto de hojas de cerezo (*Prunus avium*)

Referencia

Machado, S., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Nouws, H. P. a, Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 445-446, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>

Tabla 1

Síntesis

PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE HOJAS

Se preparó extracto de té verde calentando 20 g/L de té verde a 80°C seguido de una filtración al vacío. Se preparó una disolución de 0,1 M de FeCl_3 disolviendo 16,2 g de FeCl_3 sólido (Acros Organics) en 1 L de agua desionizada.

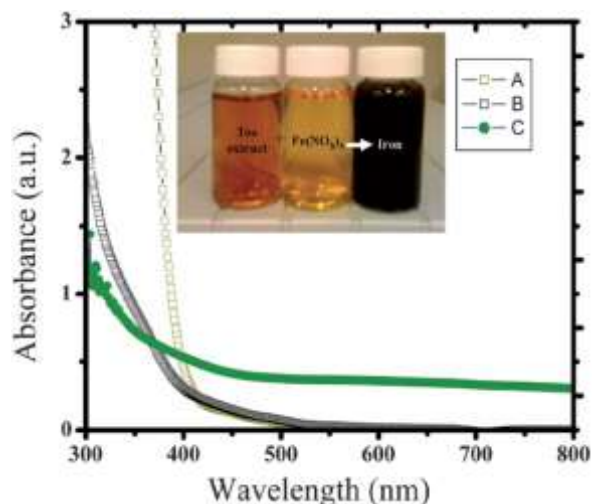
PREPARACIÓN NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas de hierro se prepararon añadiendo 0,1 M de FeCl_3 a 20 g/L del extracto de té verde en una proporción de 2:1 en volumen, obteniendo últimamente una concentración de 66 mM de Fe en la disolución final té verde-nZVI.

CARACTERIZACIÓN

El recipiente utilizado en todas las mediciones fue una cubeta de cuarzo. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de matriz de fotodiodos (Beckman).

Caracterización



Espectros comparados del FeCl_3 (A), del extracto de té verde (B) y del producto de la reacción entre ambos (C).

Referencia

Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2009). Degradation of bromothymol blue by “greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8671. <http://doi.org/10.1039/b909148c>

Tabla 2

7.1.13.2. Nanopartículas de cobre

Síntesis

REACTIVOS

La amalaka o grosella espinosa (*Phyllanthus emblica*) se adquirió en un supermercado local. El sulfato de cobre, el hidróxido de sodio, el PEG 6000 y otros reactivos utilizados en el estudio fueron de grado analítico.

PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE HOJAS

50 g amalaka (*Phyllanthus emblica*) fueron pesados, y lavados a fondo con agua corriente. Seguidamente, se aplicó un nuevo lavado con agua doblemente desionizada para eliminar las impurezas superficiales. Los frutos fueron triturados usando una batidora de vaso, para finalmente ser macerados. Después 100 mL de agua doblemente desionizada fueron añadidos al triturado y la mezcla fue calentada con un baño de agua mantenido a 80°C durante 15 minutos. El extracto obtenido se filtró a través de tela de muselina y luego a través de papel de filtro Whatmann nº: 1 (tamaño del poro 25 µm).

PREPARACIÓN NANOPARTÍCULAS

El esquema de preparación en cuatro pasos comienza con la disolución de sulfato de cobre (0,02 M), en agua desionizada para obtener una solución azul. A continuación, se disolvió el polietilenglicol 6000 (0,01 M) en agua y se mezcló con la disolución anterior, agitando vigorosamente. En este paso, el color de la disolución cambió de azul a blanco. En el tercer paso, se añadió el extracto de la grosella espinosa a la disolución de sulfato de cobre con PEG 6000, sin cambio de coloración aparente. Finalmente, se añadieron unas gotas de hidróxido de sodio 0,1 M a la disolución agitando de manera rápida y continua.

De manera inmediata, el color de la disolución empieza a cambiar de blanca a verde amarillenta, indicando que la reacción ha empezado. El fin de la reacción es indicado con

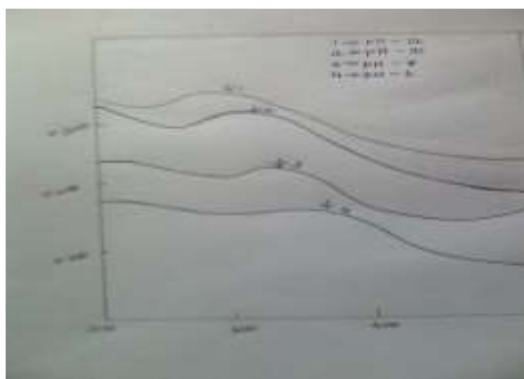
el cambio de color de verde amarillento a marrón, con la disolución mantenida a 80°C.

CARACTERIZACIÓN

La reducción del sulfato de cobre a cobre fue monitorizada con los espectros UV-Vis obtenidos con la disolución de una alícuota de la muestra en agua desionizada. Las mediciones se registran en un espectrómetro Shimadzu de doble haz (modelo uv-1650pc) funcionando a una resolución de 1nm.

La medición FT-IR se llevó a cabo tanto para el extracto de cobre, como para las nanopartículas. El objetivo es identificar las posibles moléculas bioactivas responsables de la reducción de los iones de cobre y de la estabilización de las nanopartículas de cobre presentes en el extracto de grosella espinosa. Se usó la pastilla de KBr y el espectro se registró en la longitud de onda comprendida en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . El espectro FT-IR también se registró para las nanopartículas de cobre sólido aislado después de la centrifugación.

Caracterización



S.No	pH	Time taken for the formation CuNp	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
1.	6	1 day	350
2.	8	4 hours	308
3.	10	30 mins	294
4.	12	45 mins	272

Representación del espectro UV-Vis para diferentes pHs.

Tabla con las longitudes de onda de máx. en un espectro UV-Vis, y el tiempo de formación de las nanopartículas metálicas dependiendo del pH.

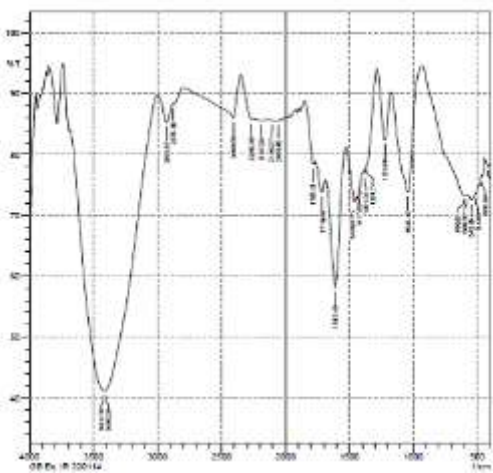
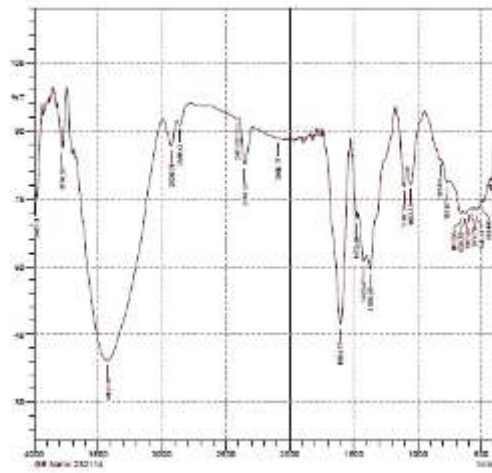
	
Espectro IR del extracto de grosella espinosa.	Espectro IR de las nanopartículas de cobre.
Referencia	
Caroling, G., Vinodhini, E., Ranjitham, A. M., & Shanthi, P. (2015). Biosynthesis of Copper Nanoparticles Using Aqueous Phyllanthus Emblica (Gooseberry) Extract- Characterisation and Study of Antimicrobial Effects, 63(2), 53–63.	

Tabla 3

7.1.13.3. Nanopartículas de plata

Síntesis
<p><u>PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE HOJAS</u></p> <p>Pieles de banana (<i>Musa paradisiaca</i>) fueron obtenidas, lavadas y hervidas en agua destilada durante un periodo de 30 min a 90°C. 100g de estas pieles fueron trituradas en 100 mL de agua destilada y el extracto formado fue filtrado con una estameña. Este filtrado fue tratado con acetona formándose un precipitado al cual se sometió a un centrifugado a 1000 rpm durante 5 min. Este preparado fue secado con aire hasta formar un polvo que puede ser almacenado.</p> <p><u>PREPARACIÓN NANOPARTÍCULAS</u></p> <p>Se usa nitrato de plata en agua destilada como fuente del metal. Las típicas mezclas contienen 10 mg de polvo BPE (Extracto de piel de plátano) en 2 mL de disolución de nitrato de plata (1 mM) seguidas de una incubación en baño de agua a 80°C durante 3 min.</p>

Los efectos del pH sobre la síntesis de nanopartículas se determinaron mediante el ajuste del pH de las mezclas (10 mg BPE; 1,0 mM de nitrato de plata) a 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 o 5.0. El efecto de la sal de plata fue determinado por la variación de la concentración de nitrato de plata (0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 o 2,0 mM). El contenido de polvo de BPE se varió (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 o 10,0 mg) mientras se mantenía la concentración de nitratos de plata en 1,0 mM. Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la síntesis de las nanopartículas, las mezclas de reacción que contenían 10 mg de BPE y 1,0 mM de AgNO_3 a pH 3,0 se incubaron a 40, 60, 80 y 100°C.

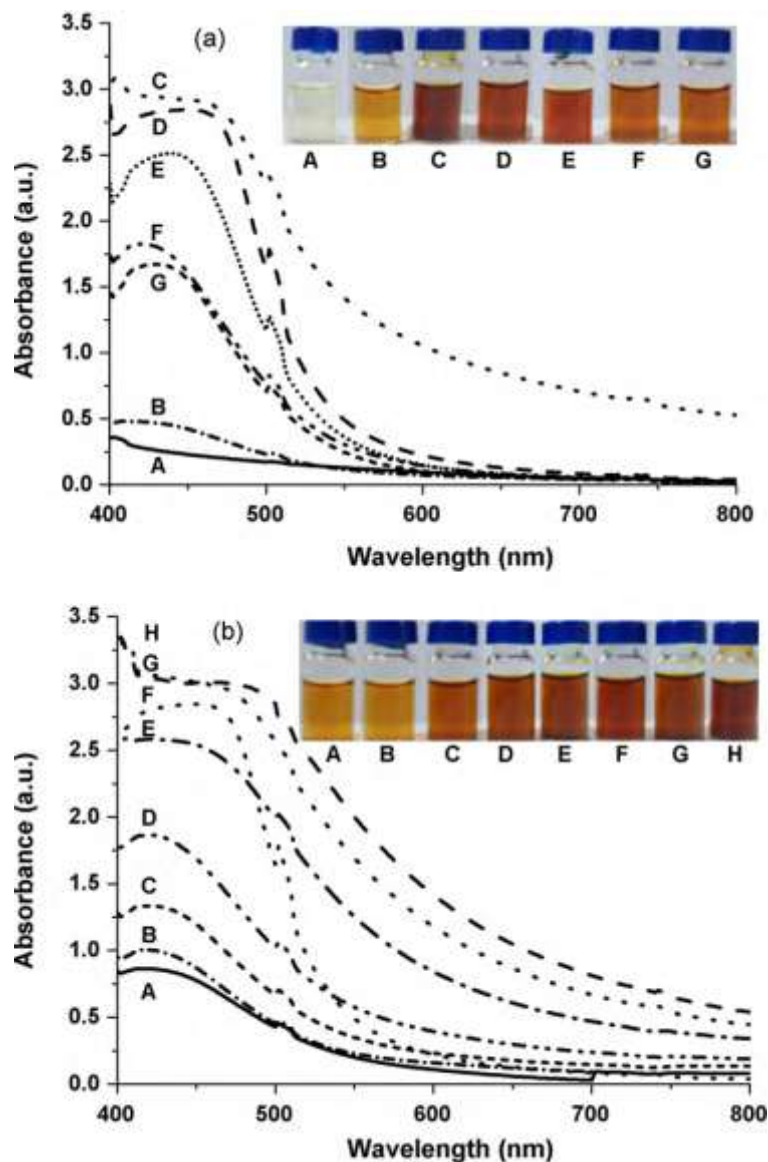
CARACTERIZACIÓN

Las nanopartículas de plata sintetizadas después de 3 min de incubación fueron caracterizadas con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis (Jasco V-530).

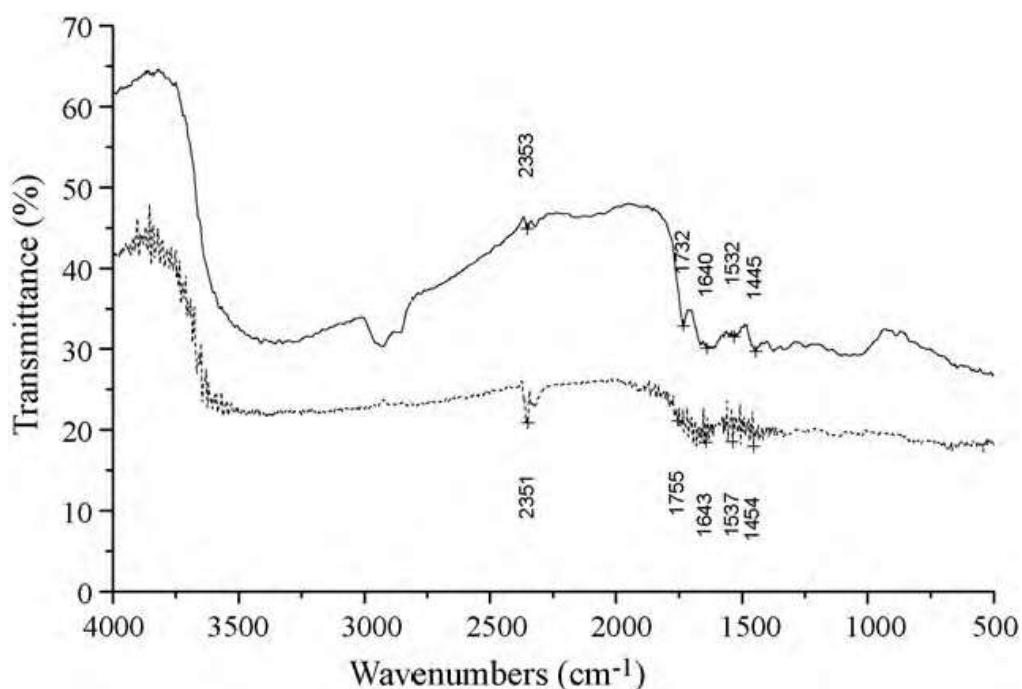
Con el objetivo de determinar los grupos funcionales en la superficie del polvo BPE y su función en la síntesis de nanopartículas de plata, se llevó a cabo un análisis FT-IR.

Los espectros de FTIR se recogieron con una resolución de 4 cm^{-1} en el modo de transmisión ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) usando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR (FTIR 8400).

Caracterización



Espectros UV-Vis de mezclas de reacción que contiene 10 mg de polvo de BPE que se incubaron a 80°C durante 3 min (a), con 1,0 mM de plata nitrato con diferentes valores de pH [(A) 2,0; (B) 2,5; (C) 3,0; (D) 3,5; (E) 4,0; (F) 4,5; (G) 5,0] y (b) con concentraciones variables de nitrato de plata (mM) [(A) 0,125; (B) 0,25; (C) 0,50; (D) 1,0; (E) 1,25; (F) 1,5; (G) 1,75; (H) 2,0] a pH 3,0.



Espectro FT-IR de disolución con polvo BPE antes (superior) y después (inferior) de su reacción con nitrato de plata.

Referencia

Bankar, A., Joshi, B., Kumar, A. R., & Zinjarde, S. (2010). Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368(1-3), 58–63. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.024>

Tabla 4

7.1.13.4. Nanopartículas de óxido de zinc

Síntesis

REACTIVOS

Los materiales de partida fueron nitrato de zinc (99 % de pureza), NaOH (pellet min. 99 %), así como aloe vera local.

PREPARACIÓN DEL EXTRACTO DE HOJAS

Los extractos fueron preparados mediante dos procesos, en el primero 250 g de hojas de aloe vera fueron cuidadosamente lavadas, troceadas de manera fina y hervidas a fuego medio con agua desionizada. El producto resultante fue molido para una extracción a fondo. La disolución fue hervida, filtrada y almacenada en frío para futuros experimentos.

En el segundo proceso, el gel interior del aloe vera fue triturado hasta obtener una fina pasta mediante la adición de agua desionizada y el filtrado. El producto se almacenó a 10°C.

PREPARACIÓN NANOPARTÍCULAS

Se prepararon disoluciones en diferentes concentraciones (50%, 25%, 15%, 10%, 5%) con los extractos y agregando agua desionizada hasta llegar a 250 mL.

Más adelante, se disolvió nitrato de zinc en la solución del extracto de aloe bajo una constante agitación (usando un agitador magnético). Después de la disolución completa de la mezcla, la disolución se mantuvo bajo una agitación vigorosa a 150°C durante 5-6 h, se dejó enfriar a temperatura.

El producto fue un sólido blanco y pálido que se centrifugó dos veces a 4500 rpm durante 15 min después de lavado a fondo y secado a 80°C durante 7-8 h.

CARACTERIZACIÓN

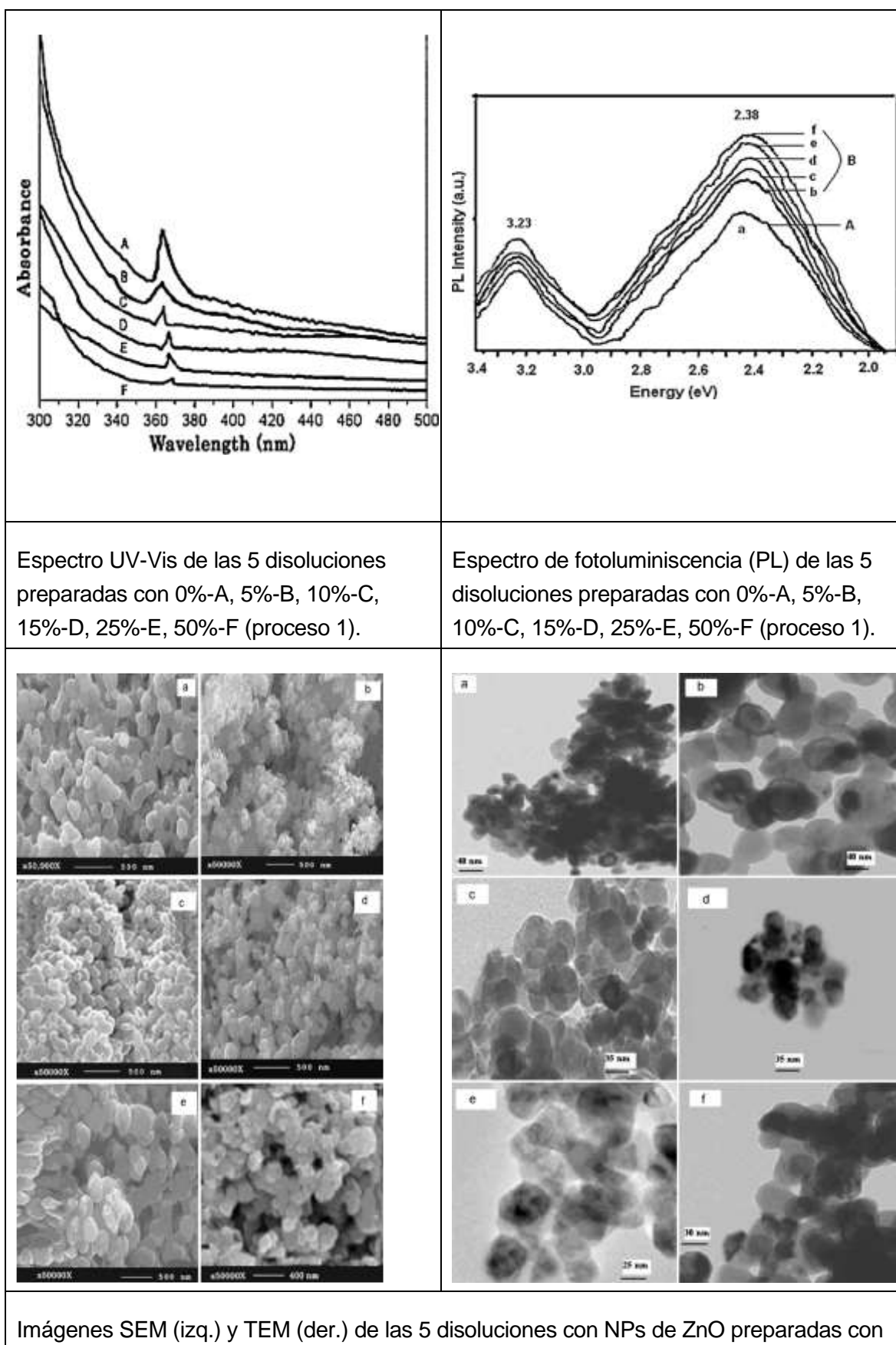
Las propiedades ópticas de las nanopartículas de ZnO se caracterizaron basándose en los espectros de absorción UV y de fotoluminiscencia (PL). Las muestras se sometieron a ultrasonidos para lograr una dispersión uniforme en fase acuosa. Se usó un espectrofotómetro UV-2450, Shimadzu.

Los espectros de Fotoluminiscencia (PL) se registraron en un Perkin-Elmer LS-55B. La composición química fue estudiada por usando un espectrómetro FTIR (Perkin-Elmer 1725X).

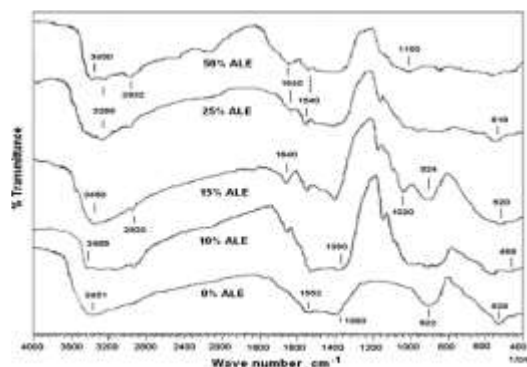
La forma, tamaño y microestructuras de los productos se caracterizaron mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido (modelo JSM 6390LV, JOEL, EE.UU.).

Los tamaños y morfología fueron examinados por el microscopio electrónico TEM, modelo JEOL JEM 3010. La pureza de la fase y el tamaño del grano se determinaron con un análisis de difracción por rayos-X difracción (DRX). Los resultados obtenidos se registraron con un difractómetro (SEIFERT PTS 3003).

Caracterización



0%-A, 5%-B, 10%-C, 15%-D, 25%-E, 50%-F (proceso 1).



Espectro FT-IR de las 5 disoluciones con NPs de ZnO preparadas con 0%-A, 5%-B, 10%-C, 15%-D, 25%-E, 50%-F (proceso 1).

Referencia

Sangeetha, G., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2011). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2560–2566. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.046>

Tabla 5

7.2. Caracterización

La caracterización de las nanopartículas metálicas consiste en la definición y especificación de sus propiedades más importantes, como la forma, el tamaño, color, superficie, composición, etc.

7.2.1. Procedimientos de caracterización

Las nanopartículas en particular y las nanoestructuras en general son frecuentemente caracterizadas con los siguientes procedimientos.

7.2.1.1. Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica se basa en la cuantificación de la cantidad de luz absorbida y dispersa por una muestra (Eptember & Ilego, 2012). La intensidad de un haz de luz es comparada a distintas longitudes de onda, antes y después de pasar a través de la muestra para crear un espectro de extinción (Eptember & Ilego, 2012); se usa como blanco el mismo medio de la muestra para garantizar que éste no interfiere en los resultados (Eptember & Ilego, 2012).

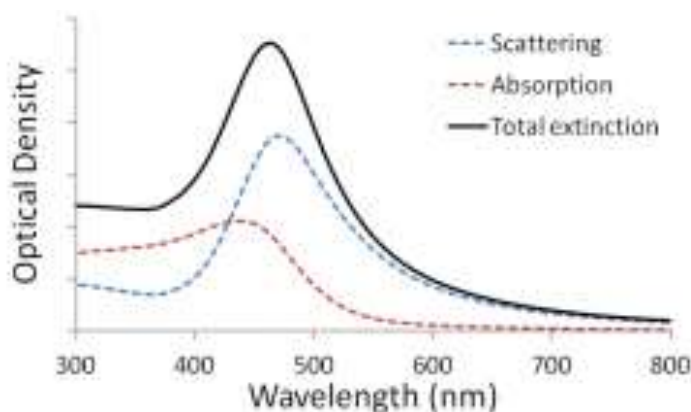


Ilustración 7-12 UV-Vis. Aportación de la absorción la dispersión en el espectro de extinción. Espectro de nanopartículas de oro de 50 nm simulado. (Eptember & lego, 2012)

El rango entre 200-700 nm es usado en la caracterización de las nanopartículas metálicas y de óxidos de metal (Basiuk & Basiuk, 2015).

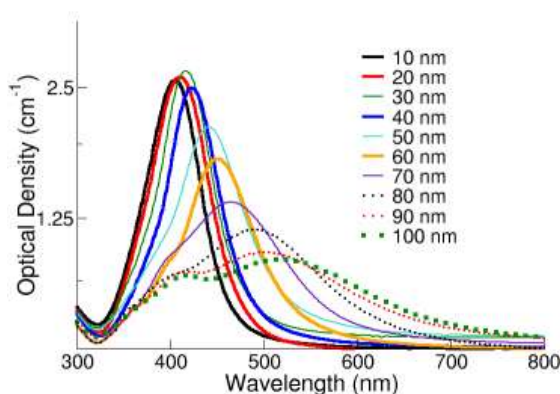


Ilustración 7-13 UV-Vis nanopartículas. Espectro UV-Vis e influencia del tamaño de la nanopartícula. ("Silver Nanoparticles: Optical Properties," n.d.)

7.2.1.2. Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) es útil para la caracterización de la superficie, mediante la detección de grupos funcionales unidos a la superficie de las nanopartículas (Basiuk & Basiuk, 2015). Las principales variantes de este procedimiento son el método de reflexión difusa (al estudiar nanopulvos se requiere de contenedores de muestra, por ejemplo: la pastilla de KBr , o el Nujol,) y el método de la reflexión total atenuada ("Measurement Methods for Powder Samples : SHIMADZU (Shimadzu Corporation)," n.d.).

En el primer caso, el bromuro de potasio se usa para formar un disco transparente en la región infrarroja que contenga la muestra (Honary, Barabadi, Gharaei-Fathabad, & Naghibi, 2013; "Measurement Methods for Powder Samples : SHIMADZU (Shimadzu Corporation)," n.d.). El

nujol tiene una función similar.

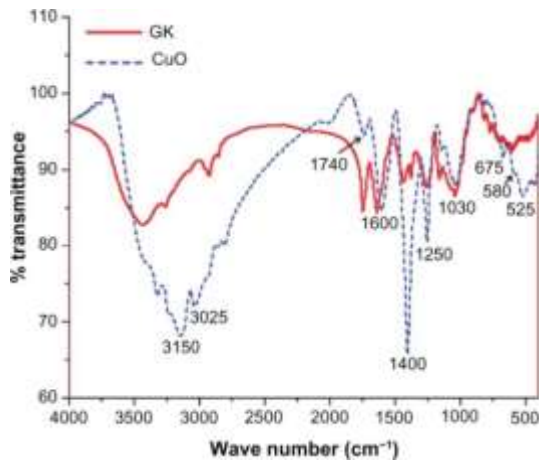


Ilustración 7-14 FT-IR Espectros FT-IR de dos muestras con nanopartículas de óxido de zinc. ("f3-ijn-8-889: Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application- Open-i," n.d.)

7.2.1.3. SEM

La técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ofrece información sobre la topografía superficial de la muestra, pero además sobre la química, alineamiento y la distribución de tensiones internas (Murty et al., 2013). Su rango de trabajo va desde unos pocos nanómetros llegando a obtener magnificaciones de hasta 300000 veces.

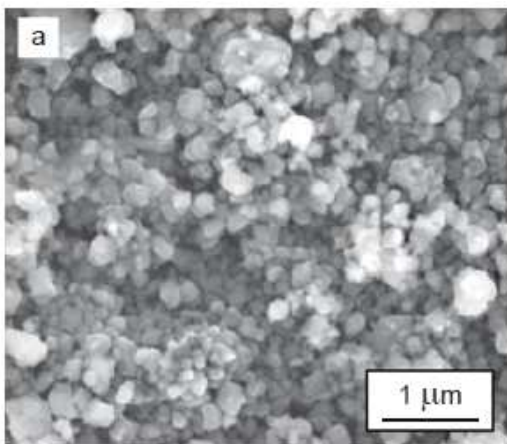


Ilustración 7-15 SEM. Espectroscopia SEM de trióxido de titanio y zinc nanocristalino. (Murty et al., 2013)

Se opera en el vacío, ya que la presión reduce la resolución. Un haz de electrones escanea la superficie a alta velocidad siendo la resolución inversamente dependiente del voltaje de aceleración aplicado (Hart, 2009).

Se requiere que la muestra tenga conductividad eléctrica en su superficie, o al menos, que tenga una conductividad electrónica local. En caso de que la muestra no cumpla con ninguna

de las anteriores se puede agregar una fina capa metálica.

7.2.1.4. STM

La STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) se basa en la corriente generada como consecuencia de la separación de dos objetos con potencial diferente, estos dos objetos son la muestra y una punta metálica a no más de 10 nm de distancia. Fue la primera técnica que permitió la obtención de imágenes tridimensionales con resolución atómica (Murty et al., 2013).

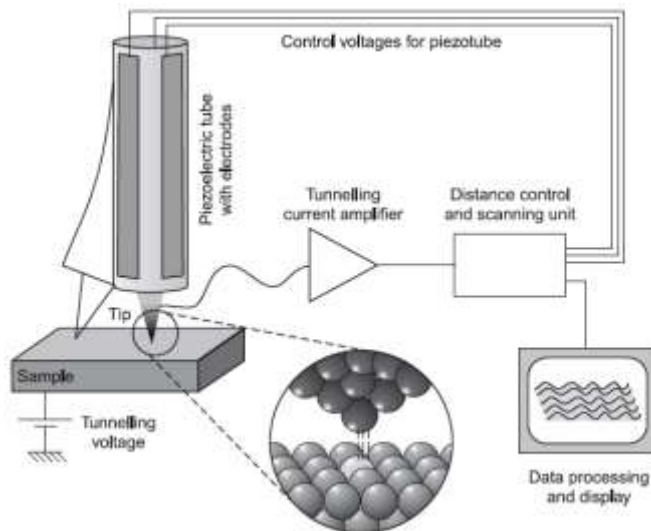


Ilustración 7-16 STM. Funcionamiento esquemático del STM. (Murty et al., 2013)

7.2.1.5. TEM

Con la técnica TEM (*Transmission Electron Microscopy*) se detectan los electrones transmitidos de un haz proyectado hacia la muestra. Hay que tener especial cuidado con la potencia del haz ya que aunque aumentándola mejoramos la resolución, también se puede llegar a destruir la muestra.

El TEM nos permite obtener información morfológica, cristalográfica y de composición (Murty et al., 2013), además de permitirnos ver la posición de los átomos.

- Información morfológica: tamaño, forma.
- Información cristalográfica: ordenamiento, grado de orden y detección de defectos.
- Información de composición: El material del que está compuesta la muestra.

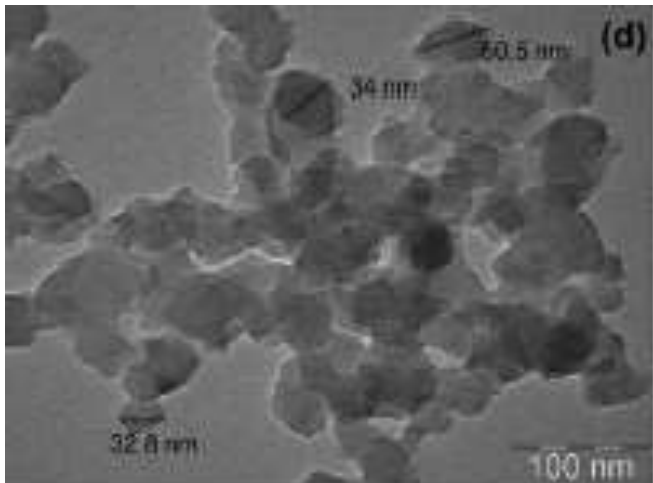


Ilustración 7-17 TEM. Imagen TEM de nanopartículas de hierro. (Murty et al., 2013)

7.2.1.6. AFM

La AFM (Atomic Force Microscopy) nos permite la visualización tridimensional de la muestra, la resolución vertical está condicionada por la vibración en el eje Z mientras que la resolución en el plano XY está limitada por el diámetro de la punta de escaneo (Basiuk & Basiuk, 2015).

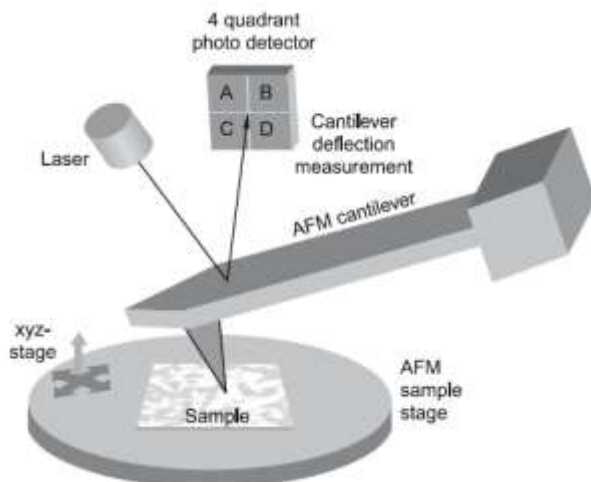


Ilustración 7-18 AFM. Esquema del funcionamiento de un aparato AFM, la punta se encuentra en contacto con la muestra, se produce un equilibrio de fuerzas entre las atractivas y repulsivas que lo favorecen. El movimiento de la punta genera desvíos en la dirección de un rayo de luz reflejado originado en un láser y recibido por un detector. (Murty et al., 2013)

7.2.1.7. DLS

La DLS (Dynamic Light Scattering) es un método que se basa en la determinación del tamaño de las partículas a partir de la medición de la cantidad de luz esparcida en una disolución o suspensión. ("Dynamic Light Scattering for Nanoparticle Size Analysis - HORIBA," n.d.)

7.2.1.8. XRD

La XRD (X-Ray Diffraction) se basa en la difracción en una muestra cristalina de un haz de rayos-X con longitudes de onda comprendidas entre 0.07 y 0.02nm según la ley de Bragg.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Ecuación 31})$$

El patrón de difracción es usado para determinar las fases cristalinas y sus características estructurales (Murty et al., 2013).

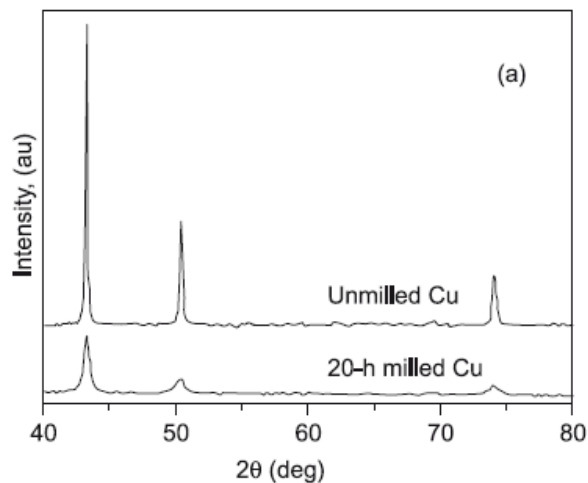


Ilustración 7-19 XRD. Patrón XRD de cobre nanocristalino. (Murty, 2013)

8. Propuestas de desarrollo y continuidad

La continuación natural y lógica de este trabajo es llevar al terreno experimental algunas de las posibilidades más prometedoras aquí expuestas.

No olvidando que el objetivo de este trabajo era el estudio sobre la recuperación de metales en aguas contaminadas, en opinión propia, hay dos posibilidades que destacan enormemente teniendo en cuenta el tipo de síntesis estudiada.

La síntesis verde de las nanopartículas fue demostrada posible (Machado et al., 2013), y la presentación de las nanopartículas que siguen esta vía de síntesis, como pastillas dispuestas para ser comercializadas fue discutida (Hanemann & Szabó, 2010). Entonces, no parece desatinado su uso en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (Hua et al., 2012),

Si se llevase a cabo con éxito sería una doble victoria ya que se estaría usado un material que solía contaminar aguas en la descontaminación de unas nuevas.

La otra posibilidad sería su uso como aditivo en la síntesis de polímeros (Hanemann & Szabó, 2010). Aunque esta vía no ha sido exhaustivamente estudiada en este trabajo. Aquí, los estudios estarían dirigidos hacia la comparación de las propiedades mecánicas, térmicas, etc., del polímero con y sin nanopartículas.

Sin duda, uno de los aspectos más desafiantes será la producción de nanopartículas mediante el tratamiento de mezclas complejas de metales. Con el término mezclas complejas se hace referencia a aquellas disoluciones que integren gran cantidad de componentes diferentes en disolución, como podrían ser las aguas residuales.

En la bibliografía se han encontrado casos de producción simultánea de NPs de hierro, óxidos e hidróxidos de hierro a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. No es irrazonable suponer que en mezclas más complejas, con múltiples iones disueltos, se pueda dar la formación de gran variedad de NPs con propiedades y efectos diferentes.

Otra dificultad del trabajo con estas mezclas es que no disponemos de su caracterización particular correspondiente, este no es un problema mayúsculo, pero nos obliga a llevar a cabo análisis de gran coste.

9. Planificación temporal y económica

La planificación temporal y la económica están basadas en la dedicación de 600 h que supone el número de créditos del presente trabajo (24 ECTS).

9.1. Planificación temporal

El proyecto está pensado para encajar dentro del cuatrimestre de primavera del año académico 2014/2015. El periodo de trabajo total comprende un intervalo de unas 20 semanas, en función del número de horas que el trabajo representa, se ha establecido un trabajo semanal de 30h.

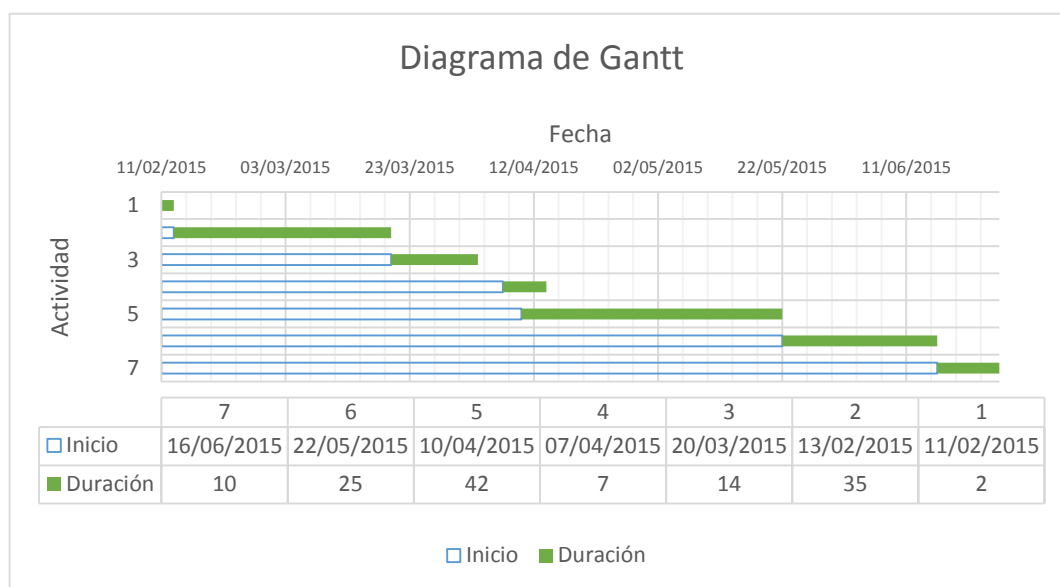


Ilustración 9-1 Diagrama de Gantt, duración del proyecto.

Las actividades realizadas están ordenadas del 1 al 7 y corresponden a una división básica del proyecto.

Actividad	Tarea	Inicio	Duración	Fin
1	Introducción	11/02/2015	2	13/02/2015
2	Búsqueda Bibliográfica	13/02/2015	35	20/03/2015
3	Redacción Preliminar	20/03/2015	14	03/04/2015
4	Evaluación Parcial	07/04/2015	7	14/04/2015
5	Búsqueda Bibliográfica + Redacción	10/04/2015	42	22/05/2015
6	Redacción	22/05/2015	25	16/06/2015
7	Edición Final	16/06/2015	10	26/06/2015

Tabla 6 Actividad temporal del proyecto.

9.2. Planificación económica

La planificación económica del proyecto solamente contempla los costes que suponen el del redactor o ingeniero junior y el del director del proyecto o ingeniero senior.

El coste del ingeniero senior está calculado en base al salario bruto de un profesor titular en España (País, 2006). Se calcula el importe por hora y se le aplica un incremento del 40% que suplirá complementos de antigüedad, méritos en investigación y la estacionalidad del servicio.

Director			
Concepto	Salario(€/hora)	Horas (h)	Importe (€)
Reuniones con el estudiante	22,896	10	228,96
Lectura y corrección del TFG		40	915,84
Evaluaciones		10	228,96
Otros		50	1144,8
Total			2518,56

Tabla 7 Coste ingeniero senior.

El coste del estudiante está basado en el salario promedio de las actividades laborales ofrecidas en la bolsa de trabajo de la ETSEIB aumentado en un 15% por la estacionalidad. Solamente se han incluido las ofertas con destinatarios cursado el grado en ingeniería química.

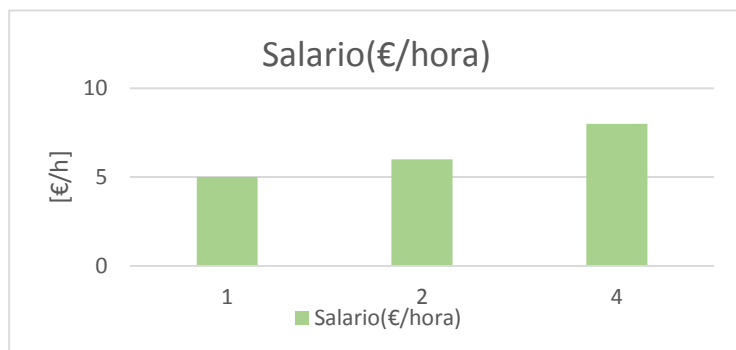


Ilustración 9-2 Distribución salarios Bolsa ETSEIB

Se ha obtenido que el salario por hora es de 7,65 €/h, el importe total se ha calculado en función de las horas totales programadas.

Estudiante

Conceptos	Salario(€/hora)	Horas (h)	Importe (€)
Varios	7,65	600	4590

Tabla 8 Salario Estudiante.

En definitiva, el coste total de este proyecto es de 70108,56 €.

TOTAL	70108,56 €
--------------	-------------------

10. Seguridad e impacto ambiental

Debido a la naturaleza misma de este TFG, y el alcance fijado por el mismo, no se le puede establecer un impacto ambiental directo con efectos económicos inmediatos. Para paliar este déficit, en la sección referida a la seguridad y el medio ambiente, se ha introducido referencias a recomendaciones de la Unión Europea en lo que respecta al riesgo que suponen los nuevos nanomateriales (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks - SCENIHR, 2006).

La seguridad y el impacto ambiental siempre son factores muy importantes a tener en cuenta. Pero en el presente trabajo, donde se pretende una aproximación al campo de la nanotecnología a partir de la química verde, cobran una importancia excepcional.

Las nanopartículas de plata y hierro y su síntesis con materia vegetal (polifenoles del té y del vino en la reducción, el glutatión en la estabilización, etc.) han demostrado poseer una toxicidad menor, que su síntesis con los productos químicos usuales (Varma, 2012).

Es más, en ensayos toxicológicos *in vitro*, también se ha observado que nanopartículas de hierro preparadas mediante su síntesis con polifenoles del té, no son tóxicas si son comparadas con su reducción tradicional con BH_4^- (Kharissova et al., 2013).

Asimismo, la selección de agentes estabilizantes y las estrategias de funcionalización (polímeros biodegradables, enzimas de alta biocompatibilidad, etc.) dadas a las nanopartículas deben ser elegidas cuidadosamente si se quiere mantener un impacto negativo mínimo (Varma, 2012).

10.1. Interacción con los seres vivos y el entorno

Dejando temporalmente de lado la generación de residuos, si nos centramos en la interacción de las nanopartículas con las células vivas, las principales causas del peligro de las nanopartículas son tres (Bystrzejewska-Piotrowska, Golimowski, & Urban, 2009; Kirchner et al., 2005).

- La toxicidad de los materiales con que están hechas, es decir si el ion es tóxico y partes de la nanopartícula regresan a la forma iónica, tendremos material tóxico.
- Debido a su reducido tamaño las nanopartículas pueden introducirse y acumularse en las células. Una vez dentro existe la posibilidad de que interfieran con el funcionamiento normal de la célula.
- Debido a su forma pueden llegar a perforar la membrana celular, ejemplo de este tipo de nanoestructuras son los nanotubos de carbono o los asbestos.

Aunque se han desarrollado muchos estudios sobre la interacción de nanotubos de carbono con células vivas, existe poca información en lo relativo a la toxicidad de NPs de metales pesados y sus óxidos (Bryaskova et al., 2011).

Las formas en que las NPs metálicas entran en el organismo pueden separarse en dos grupos, el de la inhalación y el contacto dérmico por un lado, y el de la inyección e ingestión por otro (McAuliffe & Perry, 2007).

En 1997, diversos estudios demostraron que las NPs de dióxido de titanio y zinc de las cremas solares formaban radicales libres en la piel, favoreciendo la aparición de tumores y cáncer (Bryaskova et al., 2011; Dunford et al., 1997; McHugh & Knowland, 1997). Es más se ha reportado que las NPs de las cremas solares pueden causar daños cerebrales en ratones (Long, Saleh, Tilton, Lowry, & Veronesi, 2006), y órganos internos de algunos peces (Handy, Henry, Scown, Johnston, & Tyler, 2008).

El 2006 la Unión Europea publica las consultas que se hicieron al SCENIHR (*Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*) acerca de los procedimientos aplicables a las amenazas en la salud producidas por nanomateriales en alguna etapa de su ciclo de vida. Siendo la opinión de este organismo que la metodología actual necesitaba ser revisada. Además se destacó que los métodos toxicológicos y ecotoxicológicos podían no ser suficientes para lidiar con los problemas que puedan suponer las nanopartículas (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks - SCENIHR, 2006).

Sobre los procedimientos que el SCENIHR recomienda tomar con las nanopartículas respecto a su solubilidad y persistencia: En las nanopartículas de alta solubilidad el procedimiento a seguir es aquel que se tomaría con el material macroscópico. Si la persistencia es baja y la nanopartícula tiende a degradarse, se debe tener en cuenta el comportamiento y la toxicidad de los productos degradados. En cambio, si la solubilidad es baja así como su tendencia a degradarse, las nanopartículas se pueden acumular en el organismo e interferir en su correcto funcionamiento (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks - SCENIHR, 2006).

10.2. Nanoresiduos

Powell et al. alertan sobre la capacidad de algunos productos, mejorados nanotecnológicamente, ya comercializados. Y como estos pueden ser una fuente de nanopartículas, además de denuncian la falta de control en muchos productos que salen al mercado, por conflictos de competencias entre las administraciones (Powell, Griffin, & Tai, 2008).

Otro asunto que requiere mayor estudio es la liberación de nanopartículas y otras

nanoestructuras por parte de objetos mejorados con nanotecnología cuando estos aún está en uso (Bryaskova et al., 2011)

Las nanopartículas no son residuos normales, así que los procedimientos estándar pueden no ser los más adecuados para su disposición (Rogers et al., 2014; Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks - SCENIHR, 2006).

Además de la generación de residuos, el consumo energético es una preocupación de primer orden, según datos del Centro Woodrow Willson, la síntesis de algunos materiales es tan demandante energéticamente que supone un importante impacto ambiental (Bryaskova et al., 2011).

Conclusiones

Grande es el número de conclusiones a las que se puede llegar después de este trabajo; se podría empezar con que los nanomateriales en general y las nanopartículas en particular nos ofrecen nuevas y extraordinarias propiedades, no presentes o imperceptibles en sus contrapartes macroscópicas.

La demostración de estas nuevas propiedades nos permiten darle nuevos usos a estos materiales y la potenciación de los ya existentes, obteniendo casi siempre un mayor rendimiento y el aumento de la eficiencia económica. Sin embargo, estas nuevas propiedades no se manifiestan mágicamente, son el resultado de la disminución del tamaño del material tratado, esta reducción de la escala ocasiona que las asunciones y supuestos que dábamos por válidos macroscópicamente dejan de serlo y otros toman su lugar.

El uso de la química verde en la síntesis de productos es un enfoque novedoso y medioambientalmente amigable. Su puesta en práctica no solamente supone un alivio a la carga que debe soportar el planeta, sino que también supone incentivos económicos y de eficiencia. La materia prima usada en la química verde son recursos renovables, normalmente más baratos, menos contaminantes y no en pocas ocasiones con ellos se obtienen mejores resultados que con los reactivos tradicionales.

Vista la superioridad medioambiental de la química verde, se investigó la aplicación y las posibilidades que ofrecía la síntesis verde de nanopartículas metálicas. La hegemonía de las nanopartículas de metales nobles en este campo es indiscutible; su síntesis, caracterización y aplicaciones están muy estudiadas, aunque recientemente han empezado a surgir también trabajos que se centran en metales con menor valor económico.

A partir de la bibliografía y de los modelos del comportamiento de las nanopartículas, se presentan propuestas para su síntesis. Estas propuestas tienen como objetivo el control de parámetros básicos de la reacción, con el objetivo de llegar a controlar de manera sencilla parámetros que afectan el rendimiento y el comportamiento del nanomaterial, como el tamaño de la nanopartícula o su homogeneidad de tamaños y formas.

Finalmente, dada la naturaleza y variabilidad de agentes reductores en los extractos vegetales (química verde) se ha llegado a la conclusión de que las aplicaciones de estas técnicas deben estar encaminadas a la obtención de productos cuyo uso no requiera una gran precisión o encontrar los usos a partir del producto.

Agradecimientos

En primer lugar, solamente quiero expresar que es debido y más que justo agradecer a mi director de trabajo Dr. Antonio Florido, por su dedicación y paciencia, así como por los consejos y la guía brindada durante este tiempo.

También debo reconocer la labor de mis padres, familia y compañeros por el apoyo moral que para mí siempre han representado.

Tabla de Ilustraciones

Ilustración 4-1 La copa de Licurgo.....	13
Ilustración 4-2 La nanoescala.....	14
Ilustración 4-3 Redes de Bravais.....	15
Ilustración 4-4 Estructura pentagonal.....	16
Ilustración 4-5 Átomos superficiales.....	16
Ilustración 4-6 Nanoestructuras.....	17
Ilustración 4-7 Pozo cuántico.....	18
Ilustración 4-8 Densidad de estados.....	19
Ilustración 4-9 Función potencial de Morse.....	19
Ilustración 4-10 Estructura de bandas 1.....	20
Ilustración 4-11 Estructura de bandas 2.....	21
Ilustración 4-12 Regímenes de transporte.....	22
Ilustración 4-13 Conducción.....	23
Ilustración 4-14 Potencial de Lennard-Jones.....	25
Ilustración 4-15 Doble capa eléctrica.....	26
Ilustración 4-16 EDL Concentración y Valencia.....	27
Ilustración 4-17 Ley de Moore.....	28
Ilustración 4-18 FET.....	28
Ilustración 4-19 Fotolitografía.....	31
Ilustración 4-20 Litografía haz de electrones.....	31
Ilustración 4-21 Etapas de la impresión por microcontacto.....	32
Ilustración 4-22 Sol-Gel.....	33
Ilustración 5-1 Los 12 principios de la química verde.....	36
Ilustración 5-2 Síntesis verde.....	37

Ilustración 5-3 Producción, química verde.	38
Ilustración 6-1 Partícula magnética funcionalizada.	40
Ilustración 6-2 Catálisis LA.	40
Ilustración 7-1 Síntesis verde.	43
Ilustración 7-2 Energía libre de Gibbs y nucleación.	45
Ilustración 7-3 Control de la Temperatura 1.	46
Ilustración 7-4 Control Temperatura 2.	46
Ilustración 7-5 Control por Concentración.	47
Ilustración 7-6 Crecimiento por difusión.	48
Ilustración 7-7 Efecto del pH en la reacción.	50
Ilustración 7-8 Síntesis Cu NPs.	52
Ilustración 7-9 ZnO nanoparticles concentration.	54
Ilustración 7-10 Técnicas ex situ.	56
Ilustración 7-11 Nanopartículas compuestas, síntesis con microondas.	56
Ilustración 7-12 UV-Vis.	69
Ilustración 7-13 UV-Vis nanopartículas.	69
Ilustración 7-14 FT-IR.	70
Ilustración 7-15 SEM.	70
Ilustración 7-16 STM.	71
Ilustración 7-17 TEM.	72
Ilustración 7-18 AFM.	72
Ilustración 7-19 XRD.	73
Ilustración 9-1 Diagrama de Gantt, duración del proyecto.	77
Ilustración 9-2 Distribución salarios Borsa ETSEIB.	78

Bibliografía

Referencias bibliográficas

- 12 Principles of Green Chemistry - American Chemical Society. (n.d.). Retrieved June 15, 2015, from <http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>
- Abboud, Y., Saffaj, T., Chagraoui, a., El Bouari, a., Brouzi, K., Tanane, O., & Ihssane, B. (2013). Biosynthesis, characterization and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles (CONPs) produced using brown alga extract (*Bifurcaria bifurcata*). *Applied Nanoscience*, 4(5), 571–576. <http://doi.org/10.1007/s13204-013-0233-x>
- Alexiou, C., Arnold, W., Klein, R. J., Parak, F. G., Hulin, P., Bergemann, C., ... Lübke, A. S. (2000). Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting. *Cancer Research*, 60(23), 6641–8. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11118047>
- Atoms In Motion - Atoms In Motion - Chapter 5 - MD. (n.d.). Retrieved June 24, 2015, from <http://www.atomsinmotion.com/book/chapter5/md>
- Bankar, A., Joshi, B., Kumar, A. R., & Zinjarde, S. (2010). Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368(1-3), 58–63. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.024>
- Barrado, E., Domínguez, E., & Barrado, E. (2011). Número 36, Diciembre 2011.
- Baruwati, B., Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2009). Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves. *Green Chemistry*, 11(7), 926. <http://doi.org/10.1039/b902184a>
- Baruwati, B., & Varma, R. S. (2009). High value products from waste: Grape pomace extract-a three-in-one package for the synthesis of metal nanoparticles. *ChemSusChem*, 2(11), 1041–1044. <http://doi.org/10.1002/cssc.200900220>
- Basiuk, V. A., & Basiuk, E. V (Eds.). (2015). *Green Processes for Nanotechnology*. Springer International Publishing. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-15461-9>
- Bryaskova, R., Pencheva, D., Nikolov, S., & Kantardjiev, T. (2011). Synthesis and comparative study on the antimicrobial activity of hybrid materials based on silver nanoparticles (AgNps) stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP). *Journal of Chemical Biology*, 4(4), 185–91. <http://doi.org/10.1007/s12154-011-0063-9>
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., & Urban, P. L. (2009). Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 29(9), 2587–2595. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.04.001>

- Cai, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S., & Wang, X. (2010). Green synthesis of soya bean sprouts-mediated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(19), 2938–2943. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.009>
- Caroling, G., Vinodhini, E., Ranjitham, A. M., & Shanthi, P. (2015). Biosynthesis of Copper Nanoparticles Using Aqueous Phyllanthus Embilica (Gooseberry) Extract- Characterisation and Study of Antimicrobial Effects, 63(2), 53–63.
- Castro, L., Blázquez, M. L., González, F., Muñoz, J. a., & Ballester, A. (2010). Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp. *Chemical Engineering Journal*, 164(1), 92–97. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.034>
- Centered Pentagonal Number. (n.d.). Retrieved June 29, 2015, from <http://archive.lib.msu.edu/crcmath/math/math/c/c171.htm>
- Choi, J., Shin, H., Yang, S., & Cho, M. (2015). The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: A multiscale approach. *Composite Structures*, 119, 365–376. <http://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.09.014>
- Cuevas, R., Durán, N., Diez, M. C., Tortella, G. R., & Rubilar, O. (2015). Extracellular Biosynthesis of Copper and Copper Oxide Nanoparticles by *Stereum hirsutum*, a Native White-Rot Fungus from Chilean Forests, 2015.
- Dunford, R., Salinaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., & Knowland, J. (1997). Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, 418(1-2), 87–90. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9414101>
- Dynamic Light Scattering for Nanoparticle Size Analysis - HORIBA. (n.d.). Retrieved June 16, 2015, from <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/>
- Electric Double Layer. (n.d.). Retrieved June 24, 2015, from http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double_layer.html
- Electronic Properties of Metals: Quantum Mechanical Approach. (n.d.). Retrieved June 24, 2015, from <http://users-phys.au.dk/philip/pictures/physicsfigures/node8.html>
- Eptember, S., & Iego, S. a N. D. (2012). Uv/Vis/Ir Spectroscopy Analysis of Nanoparticles. *nanoComposix*, 1–6.
- f3-ijn-8-889:Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application- Open-i. (n.d.). Retrieved July 3, 2015, from http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=3589119_ijn-8-889Fig3&req=4
- File:Bravais lattices.svg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bravais_lattices.svg

- File:CNTFET Backgate Sideview3.jpg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTFET_Backgate_Sideview3.jpg
- File:Creating the PDMS master.svg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Creating_the_PDMS_master.svg
- File:Inking and contact process.svg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Inking_and_contact_process.svg
- File:Porównanie negatywowego i pozytywowego fotorezystu.svg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Porównanie_negatywowego_i_pozytywowego_fotorezystu.svg
- File:Schematic showing basic components and operation of electron beam materials processing.png - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_showing_basic_components_and_operation_of_electron_beam_materials_processing.png
- File:Sol-Gel Scheme.svg - Wikimedia Commons. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sol-Gel_Scheme.svg
- Filippo, E., Serra, A., Buccolieri, A., & Manno, D. (2010). Green synthesis of silver nanoparticles with sucrose and maltose: Morphological and structural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6-8), 344–350. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.021>
- George E. Hoag, John B. Collins, Rajender S. Varma, M. N. (2009). GREEN SYNTHESIS OF NANOMETALS USING PLANT EXTRACTS AND USE THEREOF - Patent application. USA. Retrieved from <http://www.google.com/patents/WO2009140694A2?cl=en>
- Gordon, T., Perlstein, B., Houbara, O., Felner, I., Banin, E., & Margel, S. (2011). Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374(1-3), 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.015>
- Gunalan, S., Sivaraj, R., & Venckatesh, R. (2012). Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: optical properties. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1140–4. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.096>
- Han, Y., & Yan, W. (2014). Bimetallic nickel-iron nanoparticles for groundwater decontamination: effect of groundwater constituents on surface deactivation. *Water Research*, 66, 149–59. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.001>
- Handy, R. D., Henry, T. B., Scown, T. M., Johnston, B. D., & Tyler, C. R. (2008). Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish--a mechanistic analysis.

- Ecotoxicology (London, England)*, 17(5), 396–409. <http://doi.org/10.1007/s10646-008-0205-1>
- Hanemann, T., & Szabó, D. V. (2010). *Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications*. *Materials* (Vol. 3). <http://doi.org/10.3390/ma3063468>
- Hans, M. ., & Lowman, A. . (2002). Biodegradable nanoparticles for drug delivery and targeting. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(4), 319–327. [http://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00117-1](http://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00117-1)
- Hart, J. (2009). *ME 599 - Nanomanufacturing*. USA. Retrieved from <http://open.umich.edu/education/engin/me/me599/winter2009>
- Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2009). Degradation of bromothymol blue by “greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45), 8671. <http://doi.org/10.1039/b909148c>
- Honary, S., Barabadi, H., Gharaei-Fathabad, E., & Naghibi, F. (2013). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Induced by the Fungus *Penicillium citrinum*. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 12(1), 7–11. <http://doi.org/10.4314/tjpr.v12i1.2>
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317–331. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>
- Inayat, S. B., Rader, K. R., & Hussain, M. M. (2012). Nano-materials enabled thermoelectricity from window glasses. *Scientific Reports*, 2, 841. <http://doi.org/10.1038/srep00841>
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638. <http://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
- Khalil, M. M. H., Ismail, E. H., El-Baghdady, K. Z., & Mohamed, D. (2014). Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1131–1139. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.007>
- Kharissova, O. V., Dias, H. V. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O., & Pérez, V. M. J. (2013). The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 31(4), 240–248. <http://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.01.003>
- Kirchner, C., Liedl, T., Kudera, S., Pellegrino, T., Muñoz Javier, A., Gaub, H. E., ... Parak, W. J. (2005). Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles. *Nano Letters*, 5(2), 331–8. <http://doi.org/10.1021/nl047996m>
- Kowal, a, Li, M., Shao, M., Sasaki, K., Vukmirovic, M. B., Zhang, J., ... Adzic, R. R. (2009). Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature Materials*, 8(4), 325–330. <http://doi.org/10.1038/nmat2359>

- Kumar, C. G., Mamidyala, S. K., Reddy, M. N., & Reddy, B. V. S. (2012). Silver glyconanoparticles functionalized with sugars of sweet sorghum syrup as an antimicrobial agent. *Process Biochemistry*, 47(10), 1488–1495. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.023>
- Laokul, P., & Maensiri, S. (2009). Aloe vera solution synthesis and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanopowders. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(6), 857–862.
- Lecture_24. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from http://pruffle.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_24/
- Li, J. H., Ren, C. L., Liu, X., De Hu, Z., & Xue, D. S. (2007). “Green” synthesis of starch capped CdSe nanoparticles at room temperature. *Materials Science and Engineering A*, 458(1-2), 319–322. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.092>
- Long, T. C., Saleh, N., Tilton, R. D., Lowry, G. V., & Veronesi, B. (2006). Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity †. *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4346–4352. <http://doi.org/10.1021/es060589n>
- Lucas, E., Decker, S., Khaleel, A., Seitz, A., Fultz, S., Ponce, A., ... Klabunde, K. J. (2001). Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 7(12), 2505–10. [http://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](http://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R)
- Lycurgus Cup Roman 4th C | Ancient Glass Blog of The Allaire Collection on WordPress.com. (n.d.). Retrieved June 12, 2015, from <https://ancientglass.wordpress.com/technical-question-about-historical-glass/what-is-the-difference-between-opal-dichroic-and-opalescent-glass/lycurgus-cup-roman-4th-c/>
- Machado, S., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Nouws, H. P. a, Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 445-446, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>
- Maensiri, S., & Laokul, P. (2008). Indium oxide (In₂O₃) nanoparticles using Aloe vera plant extract: Synthesis and optical properties. *Optoelectronics and ...*, 10(3), 161–165. Retrieved from http://ora.kku.ac.th/res_kku/Attachments_Journal_Publication/6604.pdf
- Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., & Sen, T. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(1-2), 24–46. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006>
- Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliansky, M. E., & Kalinina, N. O. (2011). “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal

- Nanoparticles Using Plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638.
<http://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
- Marchiol, L. (2012). Synthesis of metal nanoparticles in living plants. *Italian Journal of Agronomy*, 7(3), 274–282. <http://doi.org/10.4081/ija.2012.e37>
- Mariam, A. A., Kashif, M., Arokiyaraj, S., Bououdina, M., Sankaracharyulu, M. G. V, Hashim, U., ... Electro, C. (2014). BIO-SYNTHESIS OF NiO AND Ni NANOPARTICLES AND THEIR CHARACTERIZATION, 9(3), 1007–1019.
- McAuliffe, M. E., & Perry, M. J. (2007). Are nanoparticles potential male reproductive toxicants? A literature review. *Nanotoxicology*, 1(3), 204–210.
<http://doi.org/10.1080/17435390701675914>
- McHugh, P. J., & Knowland, J. (1997). Characterization of DNA Damage Inflicted by Free Radicals from a Mutagenic Sunscreen Ingredient and Its Location Using an in vitro Genetic Reversion Assay. *Photochemistry and Photobiology*, 66(2), 276–281.
<http://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1997.tb08655.x>
- Measurement Methods for Powder Samples : SHIMADZU (Shimadzu Corporation). (n.d.). Retrieved June 16, 2015, from
<http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk8/intro.html>
- Mehranpour, H., Askari, M., Ghamsari, M. S., & State, S. (2012). LaMer theory approach to study the nucleation and growth of sol-gel derived TiO₂ nanoparticles. *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)*, (I), 1710– 1712.
- Mehta, S. K., Chaudhary, S., & Gradzielski, M. (2010). Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles generated by sugar reduction in micellar media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 447–453.
<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.053>
- Miller, D. R., Akbar, S. a, & Morris, P. a. (2014). Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing : A review. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 204, 250–272. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>
- Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31(2), 346–356.
<http://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>
- Mohan Kumar, K., Mandal, B. K., Siva Kumar, K., Sreedhara Reddy, P., & Sreedhar, B. (2013). Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using Terminalia chebula aqueous extract. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 128–133. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.015>
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), 2346–53. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>

- Muazzam, A., & Ismail, M. (2011). Novel and Cost-Effective Green Synthesis of Silver Nano Particles and Their in-Vivo Antitumor Properties. *Journal of Bioscience and Technology*, 2(6), 426–430.
- MubarakAli, D., Thajuddin, N., Jeganathan, K., & Gunasekaran, M. (2011). Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 85(2), 360–5. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.009>
- Mullin, J. W. (Ed.). (1976). *Industrial Crystallization*. Boston, MA: Springer US. <http://doi.org/10.1007/978-1-4615-7258-9>
- Murty. (2013). *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*.
- Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Retrieved from <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-28030-6>
- Musikhin, S., Bakueva, L., Sargent, E. H., & Shik, A. (2002). Luminescent properties and electronic structure of conjugated polymer-dielectric nanocrystal composites. *Journal of Applied Physics*, 91(10), 6679. <http://doi.org/10.1063/1.1470239>
- nanostructured material. (n.d.). Retrieved June 24, 2015, from <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>
- nanotechnology - definition of nanotechnology in English from the Oxford dictionary. (n.d.). Retrieved June 10, 2015, from <http://www.oxforddictionaries.com/definition/english/nanotechnology>
- Nucleation Theory. (n.d.). Retrieved June 23, 2015, from <http://www.geology.um.maine.edu/geodynamics/microdynamics/ellmodules/nucleation/theory.html>
- País, E. El. (2006). El sueldo de un profesor universitario puede variar 10.000 euros según la comunidad. Retrieved from http://elpais.com/diario/2006/06/05/sociedad/1149458402_850215.html
- Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S., Nath, S., & Pal, T. (2004). General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(4), 411–414. <http://doi.org/10.1007/s11051-004-6575-2>
- particle physics - Does a photon emitted in a potential well due to transitions undergo a blueshift? - Physics Stack Exchange. (n.d.). Retrieved June 24, 2015, from <http://physics.stackexchange.com/questions/175437/does-a-photon-emitted-in-a-potential-well-due-to-transitions-undergo-a-blueshift>
- Pascariu, P., Airinei, A., Grigoras, M., Vacareanu, L., & Iacomì, F. (2015). Metal–polymer nanocomposites based on Ni nanoparticles and polythiophene obtained by electrochemical method. *Applied Surface Science*. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.063>

- Poole, C. P., Jr., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=XfzgEoY9SNkC&pgis=1>
- Poole Jr, Charles P.Owens, F. J. (2003). *Introduction to Nanotechnology*. Wiley. <http://doi.org/10.2307/2077150>
- Powell, M. C., Griffin, M., & Tai, S. (2008). Bottom-up risk regulation? How nanotechnology risk knowledge gaps challenge federal and state environmental agencies. Retrieved from [https://research.aston.ac.uk/portal/en/researchoutput/bottomup-risk-regulation-how-nanotechnology-risk-knowledge-gaps-challenge-federal-and-state-environmental-agencies\(3e643349-dbf4-4954-b1d4-384e6d14695b\).html](https://research.aston.ac.uk/portal/en/researchoutput/bottomup-risk-regulation-how-nanotechnology-risk-knowledge-gaps-challenge-federal-and-state-environmental-agencies(3e643349-dbf4-4954-b1d4-384e6d14695b).html)
- Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*. (1997). CRC Press. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=CBvrS8rfPIYC&pgis=1>
- Qu, X., Alvarez, P. J. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931–3946. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>
- Química sostenible - Wikipedia, la enciclopedia libre. (n.d.). Retrieved June 15, 2015, from https://es.wikipedia.org/wiki/Qu%C3%ADmica_sostenible
- Rai, M. K., Deshmukh, S. D., Ingle, A. P., & Gade, A. K. (2012). Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 112(5), 841–852. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x>
- Rai, M., Kon, K., Ingle, A., Duran, N., Galdiero, S., & Galdiero, M. (2014). Broad-spectrum bioactivities of silver nanoparticles: the emerging trends and future prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(5), 1951–1961. <http://doi.org/10.1007/s00253-013-5473-x>
- Ramesh, C., HariPrasad, M., & Ragunathan, V. (2011). Effect of *Arachis hypogaea* L. Leaf Extract on Barfoeds Solution; Green Synthesis of Cu₂O Nanoparticles and its Antibacterial Effect. *Current Nanoscience*, 7(6), 995–999. <http://doi.org/10.2174/157341311798220781>
- Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology An Introduction*. William Andrew. <http://doi.org/10.1533/9781908818645.1>
- Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. (2003). Completely “ Green ” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles Completely “ Green ” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, 125(October), 13940–13941. <http://doi.org/10.1021/ja029267j>
- Rogers, B., Adams, J., & Pennathur, S. (2014). *Nanotechnology: Understanding Small Systems, Third Edition*. CRC Press. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=HI9qBAAAQBAJ&pgis=1>

- Rovina, K., Siddiquee, S., & Wong, N. K. (2015). Development of melamine sensor based on ionic liquid/nanoparticles/chitosan with modified gold electrode for determination of melamine in milk product. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 4, 16–22. <http://doi.org/10.1016/j.sbsr.2015.02.003>
- Safaepour, M., Shahverdi, A. R., Shahverdi, H. R., Khorramizadeh, M. R., & Gohari, A. R. (2009). Green Synthesis of Small Silver Nanoparticles Using Geraniol and Its Cytotoxicity against Fibrosarcoma-Wehi 164. *Avicenna Journal of Medical Biotechnology*, 1(2), 111–5. Retrieved from <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3558125&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>
- Sangeetha, G., Rajeshwari, S., & Venckatesh, R. (2011). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2560–2566. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.046>
- Sangermano, M., Priola, A., Kortaberria, G., Jimeno, A., Garcia, I., Mondragon, I., & Rizza, G. (2007). Photopolymerization of epoxy coatings containing iron-oxide nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(8), 956–961. <http://doi.org/10.1002/mame.200700093>
- Schaffie, M., & Hosseini, M. R. (2014). Journal of Environmental Chemical Engineering Biological process for synthesis of semiconductor copper sulfide nanoparticle from mine wastewaters. *Biochemical Pharmacology*, 2(1), 386–391. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.006>
- Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks - SCENIHR. (2006). SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY IDENTIFIED HEALTH RISKS (SCENIHR) Preliminary Opinion on Possible effects of Electromagnetic Fields (EMF) on Human Health, (July).
- Seshadri, S., Saranya, K., & Kowshik, M. (2011). Green synthesis of lead sulfide nanoparticles by the lead resistant marine yeast, *Rhodospiridium diobovatum*. *Biotechnology Progress*, 27(5), 1464–1469. <http://doi.org/10.1002/btpr.651>
- Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., & Hallam, K. R. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 258–266. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103>
- Sharma, Y. C., Srivastava, V., Singh, V. K., Kaul, S. N., & Weng, C. H. (2009). Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 30(6), 583–609. <http://doi.org/10.1080/09593330902838080>
- Silver Nanoparticles: Optical Properties. (n.d.). Retrieved July 3, 2015, from <http://nanocomposix.eu/pages/silver-nanoparticles-optical-properties>

- Singh, N., & Nara, S. (2013). Biological synthesis and characterization of lead sulphide nanoparticles using bacterial isolates from heavy metal rich sites, *4*(2249), 16–23.
- Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S., & Bhattacharyya, D. (2011). Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science*, *379*(1-2), 131–137. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.054>
- Sudhasree, S., Banu, A. S., Brindha, P., & Kurian, G. A. (2014). Synthesis of nickel nanoparticles by chemical and green route and their comparison in respect to biological effect and toxicity. *Toxicological & Environmental Chemistry*. Retrieved from <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02772248.2014.923148>
- Sun, Z., Wang, Q., Douglas, J. F., Lin, H., Sahrakorpi, S., Barbiellini, B., ... Dessau, D. S. (2013). Minority-spin $t(2g)$ states and the degree of spin polarization in ferromagnetic metallic $\text{La}(2-2x)\text{Sr}(1+2x)\text{Mn}(2)\text{O}(7)$ ($x = 0.38$). *Scientific Reports*, *3*, 3167. <http://doi.org/10.1038/srep03167>
- Tang, S. C. N., & Lo, I. M. C. (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, *47*(8), 2613–2632. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
- Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, *53*(3-4), 73–197. <http://doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>
- Twardowski, T. E. (2007). *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. DEStech Publications, Inc. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=qxMEtrDPMN4C&pgis=1>
- Upadhyay, R. K., Sharma, M., Singh, D. K., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2012). Photo degradation of synthetic dyes using cadmium sulfide nanoparticles synthesized in the presence of different capping agents. *Separation and Purification Technology*, *88*, 39–45. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.040>
- US EPA, OCSPP, OPPT, E. (n.d.). Green Chemistry. Retrieved June 10, 2015, from <http://www2.epa.gov/green-chemistry>
- Varma, R. S. (2012). Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *1*(2), 123–128. <http://doi.org/10.1016/j.coche.2011.12.002>
- Wei, Q., Kang, S. Z., & Mu, J. (2004). “Green” synthesis of starch capped CdS nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *247*(1-3), 125–127. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.033>
- Williams, D. N., Ehrman, S. H., & Pulliam Holoman, T. R. (2006). Evaluation of the microbial growth response to inorganic nanoparticles. *Journal of Nanobiotechnology*, *4*(1), 3. <http://doi.org/10.1186/1477-3155-4-3>

- Xiong, J., Wang, Y., Xue, Q., & Wu, X. (2011). Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. *Green Chemistry*, 13(4), 900. <http://doi.org/10.1039/c0gc00772b>
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., ... Colvin, V. L. (2006). Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science (New York, N.Y.)*, 314(5801), 964–7. <http://doi.org/10.1126/science.1131475>
- Zak, a. K., Majid, W. H. A., Darroudi, M., & Yousefi, R. (2011). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. *Materials Letters*, 65(1), 70–73. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.029>
- Zhang, X., Yan, S., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2011). Synthesis of nanoparticles by microorganisms and their application in enhancing microbiological reaction rates. *Chemosphere*, 82(4), 489–494. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.023>
- Zhang, Y., Jiang, G., Wong, K. W., & Zheng, Z. (2010). Green synthesis of indium oxide hollow spheres with specific sensing activities for flammable organic vapors. *Sensor Letters*. Retrieved from <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-67028>

Bibliografía complementaria

- Basiuk, V. A., & Basiuk, E. V (Eds.). (2015). *Green Processes for Nanotechnology*. Springer International Publishing. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-15461-9>
- Ganguli, A. K. (n.d.). *Nano structured materials- synthesis, properties, self assembly and applications - Video course*. Delhi. Retrieved June 29, 2015 from <http://nptel.ac.in/syllabus/syllabus.php?subjectId=118102003>
- Hart, J. (2009). *ME 599 - Nanomanufacturing*. USA. Retrieved June 29, 2015 from <http://open.umich.edu/education/engin/me/me599/winter2009>
- Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Retrieved from <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-28030-6>
- Poole Jr, Charles P.Owens, F. J. (2003). *Introduction to Nanotechnology*. Wiley. <http://doi.org/10.2307/2077150>
- Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology An Introduction*. William Andrew. <http://doi.org/10.1533/9781908818645.1>